



Universidad
Tecnológica
de Pereira

PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA

TESIS DE GRADO

Caracterización óptica y morfológica de películas delgadas de TiFe_2O_4 crecidas mediante la técnica PLD

Alexander Moreno Córdoba
Jhon Fredy Ospina Galeano

Director
Ph.D. Henry Riascos Landázuri

Diciembre de 2020

Caracterización óptica y morfológica de películas delgadas de TiFe_2O_4 crecidas mediante la técnica PLD

Trabajo de grado presentado por
Alexander Moreno Córdoba
Jhon Fredy Ospina Galeano

Tesis de grado para optar al título de
Ingenieros Físicos

Director
Ph.D. Henry Riascos Landázuri

Universidad Tecnológica de Pereira
Facultad de Ingenierías
Departamento de Ingeniería Física
Pereira
2020

Índice general

Índice de figuras	iv
Índice de tablas	v
Agradecimientos	vi
Resumen	vii
1. Preliminares	10
1.1. Introducción	10
1.2. Planteamiento de la pregunta o problema de investigación	11
1.3. Justificación en términos de necesidades y pertinencia	12
1.4. Objetivo general y específicos	13
1.4.1. Objetivo general	13
1.4.2. Objetivos específicos	13
I Formalismo teórico	14
2. Marco teórico	15
2.1. Ferrita: Ferrita de Titanio ($TiFe_2O_4$)	15
2.2. Síntesis	18
2.2.1. Deposición por láser pulsado (PLD)	18
2.2.2. Película delgada	19
2.3. Efectos de los Sustratos en el Crecimiento de Películas delgadas	20
2.3.1. Los Sustratos	21
3. Caracterización de las películas delgadas	26
3.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible Uv-Vis	26
3.1.1. Espectroscopía por Reflectancia Difusa (DRS)	29
3.1.2. Espectroscopía Derivada	30
3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	31
3.3. Microanálisis por Dispersión de Rayos-X (EDS/EDX)	34

II	Trabajo experimental	36
4.	Síntesis de las películas delgadas	37
4.1.	Montaje experimental	37
4.2.	Procedimiento para la síntesis de las muestras	39
4.3.	Especificaciones de los instrumentos de caracterización usados	42
4.3.1.	Uv-Vis	42
4.3.2.	SEM y EDX	43
III	Resultados, análisis, discusiones y conclusiones	44
5.	Resultados y Análisis	45
5.1.	Caracterización de las películas de TiFe_2O_4	45
5.1.1.	Uv-Vis	45
5.1.2.	Microscopía Electrónica de Barrido SEM	51
5.1.3.	Rayos X de energía dispersiva (EDX)	57
6.	Discusión	63
7.	Conclusiones	65
7.1.	Conclusiones Uv-Vis	65
7.2.	Conclusiones SEM-EDX	65
	Referencias	67

Índice de figuras

2.1.	Estructura cristalina de una espinela y conformación de los sitios tetraédricos (A), octaédricos (B). Fuente: [1]	15
2.2.	Estructura espinela del $TiFe_2O_4$ realizado mediante el software VESTA, empleando el parametro de red $a=8,52973 \text{ \AA}$, y las posiciones atómicas $Fe=(0,0,0)$, $Ti=(5/8,5/8,5/8)$, y $O=(0,386,0,386,0,386)$. [Fuente Propia] .	17
2.3.	Formación de fases a partir de diferentes óxidos de hierro: Würsita (Fe^{2+}), Hematita (Fe^{3+}) y Rutilo (Ti^{4+}) [2].	18
2.4.	Esquema referente a la técnica PLD [Fuente propia]	19
2.5.	Esquema de una película delgada. [3]	20
2.6.	muestra las disposiciones atómicas para algunas de las principales direcciones axiales (de alta simetría) en el $SrTiO_3$ Fuente: [Propia].	22
2.7.	muestra las disposiciones atómicas para algunas de las principales direcciones axiales (de alta simetría) en el $LaAlO_3$ Fuente: [Propia].	22
2.8.	muestra las disposiciones atómicas para algunas de las principales direcciones axiales (de alta simetría) en el Si. Fuente: [Propia].	23
2.9.	Estructura cristalina del boro α -romboédrico. Fuente: [Propia].	24
2.10.	Estructura del Vidrio Corning. Fuente: [4]	24
2.11.	Estructura de la película de poliimida [5]	25
3.1.	Set up típico del principio de funcionamiento de la espectroscopía Uv-Vis.	27
3.2.	Representación de a) Transición directa, b) Transición indirecta.	28
3.3.	Ejemplo del cálculo del band gap mediante el gráfico de Tauc.	28
3.4.	Esfera de integración para la medición de reflectancia difusa.	29
3.5.	Orden de derivadas de un pico gaussiano e^{-x^2} representado por la línea roja [Fuente propia].	31
3.6.	Set-up de un equipo SEM [6]	32
3.7.	Generación de electrones SE Y BSE. Fuente: [6]	32
3.8.	Volumen de excitación de electrones primarios. Fuente: [6]	33
3.9.	Set-up para las medidas EDX. [7]	34
4.1.	Láser Nd:YAG de $\lambda = 532 \text{ nm}$ usado en la deposición de las películas [8].	37
4.2.	Cámara de vacío Kurt J. Lesker del laboratorio GPLA [Fuente propia]. . .	38
4.3.	Plasma de $TiFe_2O_4$ generado durante el depósito. [Fuente propia]. . . .	38
4.4.	Rampa de temperatura implementada [Fuente propia].	39
4.5.	Blanco de $TiFe_2O_4$ utilizado [Fuente propia].	39
4.6.	Máquina de limpieza por ultrasonidos Branson 5510 [Fuente propia]. . . .	40

4.7.	Primer grupo de películas de TiFe_2O_4 crecidas (sustratos de n-Si, SrTiO_3 y LaAlO_3) [Fuente propia].	40
4.8.	Primer grupo de películas de TiFe_2O_4 crecidas (sustratos de vidrio Corning, Silicio, Boro y Kapthon) [Fuente propia].	41
4.9.	Espectrofotómetro Uv-Vis Thermo Scientific Evolution 220 del grupo GIMM de la Universidad Tecnológica de Pereira.	42
4.10.	Microscopio Electrónico de Barrido SEM de la Universidad de los Andes Colombia [9].	43
5.1.	Espectros Uv-Vis de reflectancia del primer grupo de películas de TiFe_2O_4 sobre sustratos de $n - \text{Si}$ (línea negra), SrTiO_3 (línea roja) y LaAlO_3 (línea azul).	46
5.2.	Segunda derivada del espectro de reflectancia de las películas de TiFe_2O_4	46
5.3.	Gráficas de Tauc y cálculo del band gap de la primera serie de películas de TiFe_2O_4	48
5.4.	Recopilación de los band gaps obtenidos para todos los sustratos.	51
5.5.	Imágenes SEM de las películas de TiFe_2O_4 depositadas en n-Si mediante PLD. a) con un láser de 532 nm. b) con un láser de 1064nm.	52
5.6.	Imágenes SEM de las películas de TiFe_2O_4 depositadas en SrTiO_3 mediante PLD. a) con un láser de 532 nm. b) con un láser de 1064 nm.	53
5.7.	Imágenes SEM de las películas de TiFe_2O_4 depositadas en LaAlO_3 mediante PLD. a) con un láser de 532 nm. b) con un láser de 1064 nm.	54
5.8.	Topografía de las películas de TiFe_2O_4 depositadas mediante PLD. a) en n-Si (532 nm). b) en n-Si (1064nm). c) en SrTiO_3 (532 nm). d) en SrTiO_3 (1064 nm). e) en AlLaO_3 (532 nm). e) en AlLaO_3 (1064 nm).	55
5.9.	Efecto de los sustratos y de la longitud de onda del láser de depósito en el tamaño del grano de las películas.	56
5.10.	Efecto de los sustratos y de la longitud de onda del láser de depósito en la rugosidad superficial de las películas.	56
5.11.	Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de n-Si mediante PLD con un láser de 1064 nm.	58
5.12.	Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de n-Si mediante PLD con un láser de 532 nm.	58
5.13.	Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de SrTiO_3 mediante PLD con un láser de 1064 nm.	59
5.14.	Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de SrTiO_3 mediante PLD con un láser de 532 nm.	59
5.15.	Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de LaAlO_3 mediante PLD con un láser de 1064 nm.	60
5.16.	Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de LaAlO_3 mediante PLD con un láser de 532 nm.	60
5.17.	Comportamiento de la composición química de las películas depositadas con el láser 1064 nm	61
5.18.	Comportamiento de la composición química de las películas depositadas con el láser 532 nm	61

Índice de tablas

4.1. Parámetros de crecimiento para las películas de $TiFe_2O_4$	41
5.1. Band gap's obtenidos de las películas de $TiFe_2O_4$ y su diferencia respecto al valor experimental 2,1 eV.	49
5.2. Band gap's obtenidos de las películas de $TiFe_2O_4$ y su diferencia respecto al valor teórico (2,1 eV).	50
5.3. Tamaño del grano y rugosidad de las películas de $TiFe_2O_4$ depositadas mediante PLD en n-Si, $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$ con láser de longitud de onda de 1064 nm y 532 nm.	54
5.4. Porcentajes del peso atómico y del porcentaje atómico de la composición química del blanco de $TiFe_2O_4$	57
5.5. Porcentajes del peso atómico y del porcentaje atómico de los elementos que hacen presencia en la película de $TiFe_2O_4$ depositadas sobre n-Si por PLD con el láser de 1064 nm y 532 nm.	58
5.6. Porcentajes del peso atómico y del porcentaje atómico de los elementos que hacen presencia en la película de $TiFe_2O_4$ depositadas sobre $SrTiO_3$ por PLD con el láser de 1064 nm y 532 nm.	59
5.7. Porcentajes del peso atómico y del porcentaje atómico de los elementos que hacen presencia en la película de $TiFe_2O_4$ depositadas sobre $LaAlO_3$ por PLD con el láser de 1064 nm y 532 nm.	60

Agradecimientos

Agradecemos a Dios por darnos la oportunidad de formarnos en la Universidad Tecnológica de Pereira como profesionales, igualmente al Grupo de investigación en Plasma, Láser y Aplicaciones (GPLA) en el cual compartimos y adquirimos nuevos conocimientos y en donde nos motivamos por emprender el desarrollo de este trabajo, en especial agradecemos a nuestro director y amigo PhD. Henry Riascos Landázuri por ayudarnos a dar los primeros pasos en la investigación y que su apoyo fue posible la culminación este trabajo de grado.

De la misma manera, queremos agradecer al Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magneto-Ópticas de Nuevos Materiales (GIMM), en especial al PhD. Germán Daza Casiano por toda la colaboración y disposición en las mediciones Uv-Vis. Agradecemos a PhD. Jaime Andrés Pérez Taborda por todo su apoyo y por brindarnos las mediciones SEM y EDX en el centro de microscopía μ -core de la Universidad de los Andes, también agradecemos al Ingeniero Alejandro Gómez Huertas por su asistencia colaborativa durante el desarrollo del trabajo.

Por último, agradecemos profundamente a nuestras familias y amigos, cuyo apoyo constante facilitó bastante nuestro recorrido por la universidad, terminando en el presente trabajo.

Resumen

En el presente trabajo mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD) se crecieron dos grupos de películas de $TiFe_2O_4$ sobre sustratos de $n-Si$, $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$ a una temperatura de 500 °C, con dos láseres de longitud de onda 1064 nm y 532 nm. Estas películas fueron caracterizadas mediante las técnicas de espectroscopía ultravioleta visible (Uv-Vis), microscopía electrónica de barrido (SEM) y energía dispersiva de rayos X (EDX). Los resultados obtenidos por Uv-Vis presentan que la película sobre el sustrato de n-Si crecida con el láser de 532 nm muestra una disminución en el band gap respecto al valor experimental de referencia (2,1 eV). Además, se determinó la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR) correspondiente al $TiFe_2O_4$ empleando la espectroscopía derivada del espectro de reflectancia.

Las imágenes SEM SE (electrones secundarios) de las películas depositadas a 1064 nm presentaron una topografía homogénea, mientras que las películas depositadas a 532 nm presentaron regiones con defectos característicos de la técnica de depósito PLD. Por otra parte, las imágenes SEM BSE (electrones retrodispersados) permitieron observar la composición de la superficie de las películas, donde las películas depositadas a 1064 nm tienen una composición superficial suave y homogénea, y las películas depositadas a 532 nm presentaron una composición estructural con cavidades y huecos generados por macropartículas y/o efectos causados por las contaminaciones por la manipulación. Con los resultados EDX se realizó un análisis comparativo con los porcentajes atómicos y porcentajes de peso del blanco, en donde se indicó que la composición química de las películas que fueron depositadas en n-Si y en los sustratos perovskita ($SrTiO_3$ y $LaAlO_3$) tienen carencia o pérdida de oxígeno (O^{2-}) según los porcentajes atómicos y porcentajes de peso reportados.

Capítulo 1

Preliminares

1.1. Introducción

Hoy en día, por el rápido desarrollo de nuevos dispositivos que miniaturizan la tecnología, las ferritas resultan ser útiles en dispositivos que trabajan con elevadas frecuencias, como es el caso de los radares y transformadores que poseen un núcleo de ferrita [10]. Además, en las últimas tres décadas se han venido adelantando estudios en las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas de las ferritas a dimensiones de nanoescala como las películas delgadas. Los resultados obtenidos de las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas hacen que las películas delgadas de ferrita sean potenciales candidatos para ser utilizados en dispositivos magnetoópticos [11], en espintrónica [12], en sensores magnéticos en tecnología aeroespacial [13], dispositivos de grabación, dispositivos de almacenamiento de información y otros dispositivos multifunciones [14, 15].

Entre la ferritas se encuentra la ferrita de Titanio ($TiFe_2O_4$), conocida también como ulvöspinel, cuya estructura cristalina a temperatura ambiente es cúbica de espinela inversa del grupo espacial ($Fd - 3m$) [2]. Además tiene un band gap experimental de $\sim 2,1$ eV aproximadamente [16]. Por las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas del $TiFe_2O_4$ tiene una variedad de aplicaciones que incluyen electrodos transparentes, ventanas infrarrojas, revestimientos de ventanas arquitectónicas, celdas solares de película delgada, estudios de superconductividad, entre otras [17, 18].

Pero, hasta la fecha, los estudios realizados sobre el $TiFe_2O_4$ han contribuido a su caracterización en cuanto a propiedades eléctricas y magnéticas [19–21], estructurales, ópticas [16], térmica y de presión [22]. Sin embargo, existe una carencia en las investigaciones sobre la síntesis de películas delgadas de este material. No obstante, estudios recientes han encontrado que catálisis de Ti/Fe_2O_3 preparadas a $500^\circ C$ presentan una actividad fotocatalítica muy favorable [23]. A partir de estas investigaciones se busca sintetizar películas delgadas de $TiFe_2O_4$ empleando la técnica de depósito por láser pulsado (por sus siglas en inglés, PLD) a una temperatura de $500^\circ C$ sobre diferentes sustratos con el fin de estudiar sus efectos en las propiedades del $TiFe_2O_4$ mediante caracterizaciones ópticas con espectroscopia de reflectancia Uv-Vis, y morfológicas mediante espectroscopia electrónica de barrido (SEM).

De acuerdo con (Monsalve, et al. 2009) [24] indican que los sustratos tienen la capacidad de modificar las propiedades de las películas delgadas. Por ésta razón, el objetivo de este trabajo es analizar la influencia de los sustratos y la longitud de onda del láser de depósito sobre películas de $TiFe_2O_4$ sintetizadas por PLD, a una temperatura de $500^\circ C$. Por consiguiente, en esta tesis se encuentra dividida en siete capítulos, distribuidos de la siguiente manera: en el capítulo 1, se exponen una breve introducción del material que se pretende estudiar, el planteamiento del problema, la justificación del trabajo así como los objetivos que forman parte del mismo. En el capítulo 2, se detallan los conceptos detrás de la técnica de ablación láser y se describen las propiedades físicas del $TiFe_2O_4$ y los sustratos empleados. En el capítulo 3, se da una breve revisión a los métodos de caracterización empleados, además de los fundamentos teóricos detrás de ellas. En el capítulo 4, se presenta la metodología experimental empleada para el desarrollo de la tesis. En el capítulo 5, se exponen los resultados experimentales obtenidos con su respectivo análisis. En el capítulo 6, se realiza una breve discusión de estos resultados, y por último, se plantean las conclusiones obtenidas y se propone trabajos futuros y posibles aplicaciones.

1.2. Planteamiento de la pregunta o problema de investigación

Los compuestos con estructura tipo espinela, al poseer iones de metales de transición, debido a sus propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas tienen una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas como celdas solares, sensores magnéticos, dispositivos magnetoópticos, entre otras [16, 25]. Por otro lado, Las ferritas se han caracterizado por sus propiedades catalíticas, eléctricas, ópticas y magnéticas [26]; es por ello que se utilizan ampliamente en dispositivos de aplicación en microondas, ordenadores, chips de memoria, medios de comunicación en medio magnético, materiales pigmentantes, entre otros [27]. La aplicabilidad deseada en estos compuestos puede lograrse por la sustitución de diferentes cationes total o parcialmente en sitios tetraédricos u octaédricos. Las propiedades físicas tales como la estructura cristalina, la conducción electrónica y el magnetismo están influenciadas por los cationes presentes en dos diferentes sitios intersticiales [28]. Reportes anteriores muestran que factores como los parámetros de red, densidad, porosidad, tamaño de partículas, entre otros, están gobernados por las condiciones de preparación, distribución de tamaño de partícula y el tipo de sustituyente; por lo tanto, es importante considerar el efecto de los parámetros estructurales en las propiedades magnéticas y ópticas [29].

Sin embargo, el interés de esta investigación es entender las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de la espinela inversa $TiFe_2O_4$, que son hoy en día un gran desafío para la física de la materia condensada, la química, y la ciencia de los materiales [30]. Por ende, en el grupo de investigación Plasma, Láser y Aplicaciones se busca estudiar el efecto de parámetros estructurales sobre las propiedades ópticas, en las que el tamaño de los granos, los sustratos, los defectos generados por la técnica de depósito y la orientación cristalográfica son las principales causas de variación de las

propiedades en cualquier material, y esto hace que sea los principales problemas para investigar [31]. Por ende, mediante la técnica de Depósito Láser Pulsado (PLD), variando las longitudes de onda del láser, en una variedad de sustratos de diferentes orientaciones cristalográficas se crecen las películas nanoestructuradas para poder determinar sus propiedades ópticas y morfológicas [32]. La elección de los sustratos es un factor clave en la investigación ya que se ha seleccionado sustratos tipo perovskita, que resultados reportados indican la pérdida de oxígeno a ciertas temperaturas [33], también se seleccionaron sustratos con estructura cúbica y amorfas, para estudiar los posibles cambios en las propiedades ópticas y morfológica de la película.

Es así como se busca resolver la siguiente pregunta:

¿Qué efectos se presentan en las propiedades ópticas y morfológicas de las películas de $TiFe_2O_4$ depositadas mediante PLD a 500 °C al variar los sustratos y la longitud de onda del láser?

1.3. Justificación en términos de necesidades y pertinencia

A partir del desarrollo de las nuevas tecnologías, dispositivos electrónicos (microondas [34], sensores ópticos [35], sensores magnéticos [35,36], dispositivos de almacenamiento, entre otros [34–36]) se han basado en materiales de estructura espinela, gracias a la gran versatilidad que presentan estos materiales para incorporar diferentes elementos en su estructura que podría tener aplicaciones tecnológicas como la superconductividad de alta temperatura, multiferricos [37], celdas solares [38], electrónica de óxido [39], electrónica orgánica [40], fotodetectores [41] y termistores [42], que resultan de una combinación de la fuerte correlación entre los electrones de valencia de metales de transición localizados y el enlace metal-oxígeno fuertemente polarizable, que para nuestro caso es el $TiFe_2O_4$. Sin embargo, la calidad de las películas de $TiFe_2O_4$ depende en gran medida del proceso de preparación de la muestra [2, 16, 43].

De acuerdo a lo anterior, para el grupo de Investigación Plasma, Láser y aplicaciones de la Universidad Tecnológica de Pereira, en la línea de investigación de deposición de películas delgadas por ablación láser, es importante ampliar el conocimiento de las propiedades morfológicas y ópticas de las diferentes nanoestructuras de $TiFe_2O_4$ en diferentes sustratos, con el fin de fortalecer las bases de datos de las investigaciones realizadas en el grupo de investigación y con los análisis de los resultados de las propiedades mencionada anteriormente permitirá abrir la brecha para nuevas investigaciones y nuevas aplicaciones en la tecnología, medicina y en otros campos.

1.4. Objetivo general y específicos

1.4.1. Objetivo general

Analizar mediante técnicas de caracterización de materiales las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de la ferrita de titanio ($TiFe_2O_4$) que fueron sintetizadas mediante la técnica PLD a una temperatura de $500^{\circ}C$ con dos diferentes longitudes de onda de láser sobre sustratos de n-Si, $LaAlO_3$, $SrTiO_3$, Si, B, vidrio Corning y Kapthon.

1.4.2. Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general se ha trazado los siguientes objetivos específicos:

- Identificar mediante espectroscopía uv-vis las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas.
 - Determinar el efecto del sustrato en el crecimiento de las películas de $TiFe_2O_4$.
 - Conocer mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) la morfologías topográfica y la composición superficial de las películas.
 - Analizar la composición química en porcentaje atómicos de las películas delgadas a partir de los resultados de Dispersión de Rayos X (EDX).
 - Obtener una visión completa de la influencia de los parámetros del láser y las condiciones de crecimiento sobre el $TiFe_2O_4$ llevando a cabo la síntesis, caracterización y análisis de las propiedades de este.
-

Parte I

Formalismo teórico

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Ferrita: Ferrita de Titanio ($TiFe_2O_4$)

En ciencias de los materiales el término ferritas es utilizado para referirse a todos los óxidos que contienen hierro como principal componente magnético [44]. Este tipo de materiales poseen estructura espinela, tomando su nombre del mineral $MgAl_2O_4$ [2], el cual cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras (F.C.C). En este sentido, se debe tener en cuenta que las ferritas presentan estructura tipo espinela (AB_2O_4) donde A y B son cationes de metales de transición. De esta forma una ferrita se puede representar como MFe_2O_4 , donde M representa un ión metálico, en el caso de las espinelas simples. M puede ser un elemento metálico de transición como : Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} y Ti^{4+} [2]. La mayoría de compuestos tipo espinela pertenecen al grupo espacial $Fd - 3m$ [2].

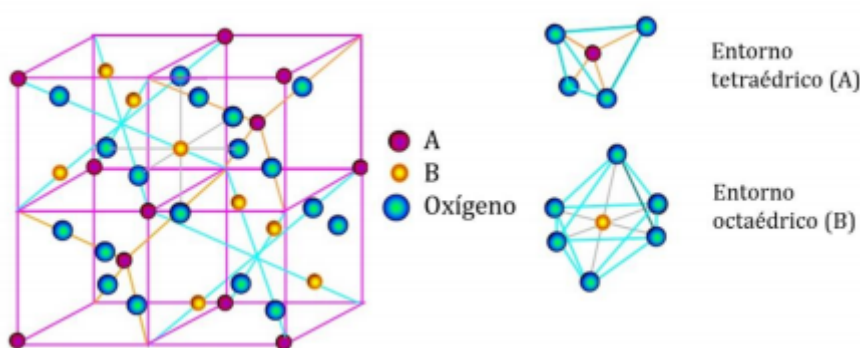


Figura 2.1: Estructura cristalina de una espinela y conformación de los sitios tetraédricos (A), octaédricos (B). Fuente: [1]

En concreto, las espinelas se dividen en dos tipos según sus ocupaciones catiónicas, la más sencilla sería la estructura espinela directa con M^{2+} en los sitios A y M^{3+} en los sitios B, como ocurre por ejemplo, en el caso de $MgAl_2O_4$ [16] o $FeCr_2O_4$ [45]. Pero existe otro tipo de ordenación más compleja en la que los cationes se encuentran en posición B,

mientras que los demás cationes se encuentran distribuidos por igual entre la posición A y B. Ésta se conoce como estructura espinela inversa y la presentan numerosas ferritas, como la de cobalto, níquel, titanio, entre otras, aunque generalmente el orden de inversión no es del 100 % y el M^{2+} ocupa posiciones B y A, siendo mayoritario en la B. También, existen estructuras mixtas en el que el orden de inversión se encuentra claramente determinado por el método de síntesis y/o el historial térmico del material, como es el caso de la ferrita de manganeso que puede presentar estructura directa o inversa [45].

Por otro lado, debido la preferencia en la distribución de los iones metálicos respecto a los sitios A y B es una influencia del grado de inversión, que depende de algunos factores. Entre ellos, los más destacados son:

- **Radio Iónico:** Por lo general los iones trivalentes son más pequeños en comparación con lo iones divalentes, lo cual permite que los iones trivalentes ocupen sitios tetraédricos, lo que facilita la formación de la estructura espinela invertida [2].
- **Configuración Electrónica:** Algunos iones tiene preferencias por cierto entorno electrónico [2].
- **Energía Electrostatica:** También denominada Energía Madelung, la cual es la energía que permite a los iones la estabilidad en la estructura. En general, los iones con menor carga positiva están rodeados por 4 iones de oxígeno y los de mayor carga, por 6, porque es electrostáticamente más favorable [2].

Los anteriores factores generan preferencias en el ión M: octaédrales para Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} y Fe^{2+} .

Entre las ferritas de espinela inversa encontramos la espinela de cationes de Ti^{4+} y Fe^{2+} y catión de O^{-2} , conocido como ferrita de titanio o ulvöspinel, cuya estequiometría es $TiFe_2O_4$. Los iones Fe^{2+} ocupan los sitios A (coordinación de oxígeno tetraédrico) , y los B (coordinación de oxígeno octaédrico) ocupados por Fe^{2+} y Ti^{4+} en igual proporción (Figura 2.2) [2, 46], es decir, el $TiFe_2O_4$ tiene una estructura de espinela invertida que puede describirse mediante la formula $(Fe)[FeTi]O_4$, donde el paréntesis y las llaves se refieren a los sitios A y B respectivamente.

En los estudios realizados del $TiFe_2O_4$, se ha identificado que la estructura cristalina a temperatura ambiente es cúbica del grupo espacial ($Fd - 3m$) [2, 22, 47]. A 163 K (T_{ct}), la estructura del $TiFe_2O_4$ sufre una transición de fase cúbica a tetragonal.

Por otro lado, la estructura se caracteriza por un parámetro de red $a = 8,52973 \text{ \AA}$ a 300 K ($8,520520 \text{ \AA}$ a 173 K) [48]. Los átomos de oxígeno se encuentran en las posiciones 32e [u, u, u] de la estructura F.C.C. Para el $TiFe_2O_4$, $u = 0,25617$ a temperatura ambiente y $u = 0,25589$ a 173 K [1]. Por debajo de $T_{ct} = 163 \text{ K}$, la estructura estable es tetragonal (grupo espacial $I4_1/amd$). En esta fase de baja temperatura, la estructura es ligeramente alargada a lo largo del eje c, ($a = 8,494645 \text{ \AA}$, $c = 8,524734 \text{ \AA}$), el parámetro u a 4,2 K es también 0,2561 [49]. Por tanto, la estructura del $TiFe_2O_4$ se presenta en la Figura 2.2.

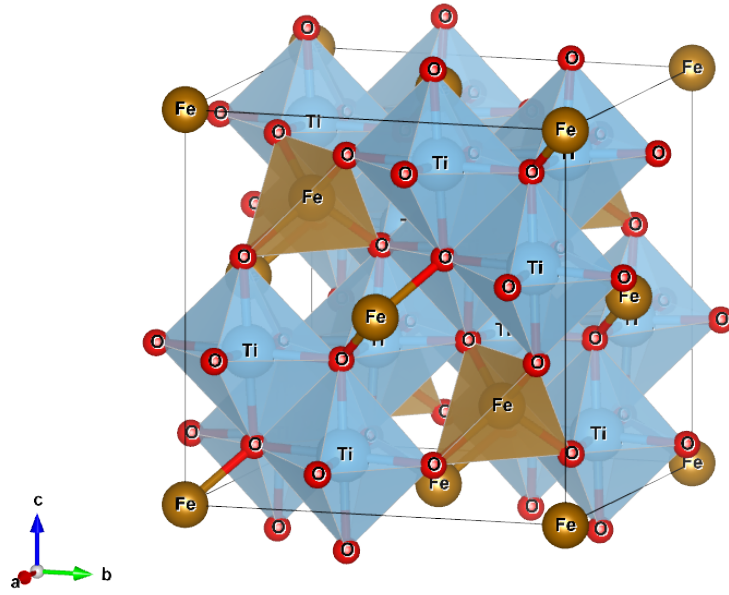


Figura 2.2: Estructura espinela del $TiFe_2O_4$ realizado mediante el software VESTA, empleando el parámetro de red $a=8,52973 \text{ \AA}$, y las posiciones atómicas $Fe=(0,0,0)$, $Ti=(5/8,5/8,5/8)$, y $O=(0,386,0,386,0,386)$. [Fuente Propia]

Uno de los factores que obstaculizan el análisis de las propiedades del $TiFe_2O_4$ es la formación de fases espurias adicionales, como el $TiFe_2O_4 - Fe_3O_4$ (titanomagnetitas), el $FeTiO_3 - Fe_2O_3$ (titanomaghemitas) y el $Fe_2TiO_5 - FeTi_2O_5$ (ferropseudobroquita). La formación y cantidad de estas fases depende de las condiciones de crecimiento de las muestras, como la temperatura, la presión, entre otras [50]. Por otro lado, (Mudarra Navarro et al. 2019) [16], predice que el $TiFe_2O_4$ es un semiconductor de banda prohibida entre 2,1- 2,3 eV y describen con éxito las propiedades hiperfinas (desplazamiento de isómeros, campo magnético hiperfino y división cuadrupolar) en los sitios de Fe^{2+} que se ven en los experimentos de espectroscopía de Mössbauer (MS) a 4,2 K reportados en la literatura y MS realizada a 300 K según (R.W. Readman, et al. 1978) [20].

En la Figura 2.3, se presenta un diagrama de fase ternario a partir de $FeO - TiO_3 - Fe_2O_3$, en el cual se indican las diferentes formaciones cristalográficas a partir de los reactivos Ti^{2+} , Fe^{3+} y O^{-2} [2,22].

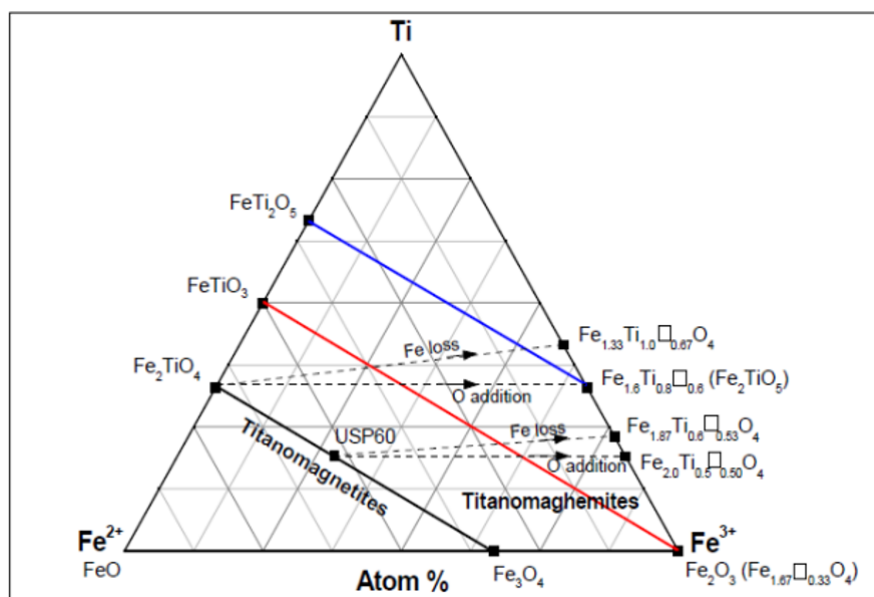


Figura 2.3: Formación de fases a partir de diferentes óxidos de hierro: Würsita (Fe^{2+}), Hematita (Fe^{3+}) y Rutilo (Ti^{4+}) [2].

2.2. Síntesis

El proceso de síntesis de estas películas se realizó usando la técnica PLD. En esta sección se explica en detalle la técnica y lo relacionado con esta investigación.

2.2.1. Deposición por láser pulsado (PLD)

La deposición por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) es una técnica de depósito que consiste en un láser enfocado a un blanco dentro de una cámara de vacío con el fin de generar un plasma que desintegre material del blanco para ser luego depositado en un sustrato ubicado al frente de este, como se observa en la Figura 2.4. [8].

El PLD comprende los procesos de interacción láser-materia, los cuales se pueden dividir en cuatro etapas: una primera interacción laser-blanco, en donde se produce una capa de vapor (plasma) en la superficie del blanco a causa de la alta energía del láser incidente. Una segunda interacción láser-vapor, en la cual las especies ablacionadas absorben parte de la energía del láser, aumentando así su energía cinética. Una tercera fase presentada por la generación del plasma a causa del incremento de la presión y temperatura del vapor, en esta etapa aumentan las colisiones entre las partículas de vapor y se generan procesos de ionización. Finalmente, se presenta la síntesis de la película debido a la interacción del plasma con el sustrato. De este modo se obtiene la formación de una capa delgada de material del blanco cuyas propiedades se verán alteradas con la elección del sustrato [2].

Esta técnica de deposición ha sido ampliamente empleada para el crecimiento de películas delgadas, debido a que dispone de una gran versatilidad en el manejo de parámetros como la presión, la temperatura del sustrato, la fluencia y longitud de onda del láser, y el

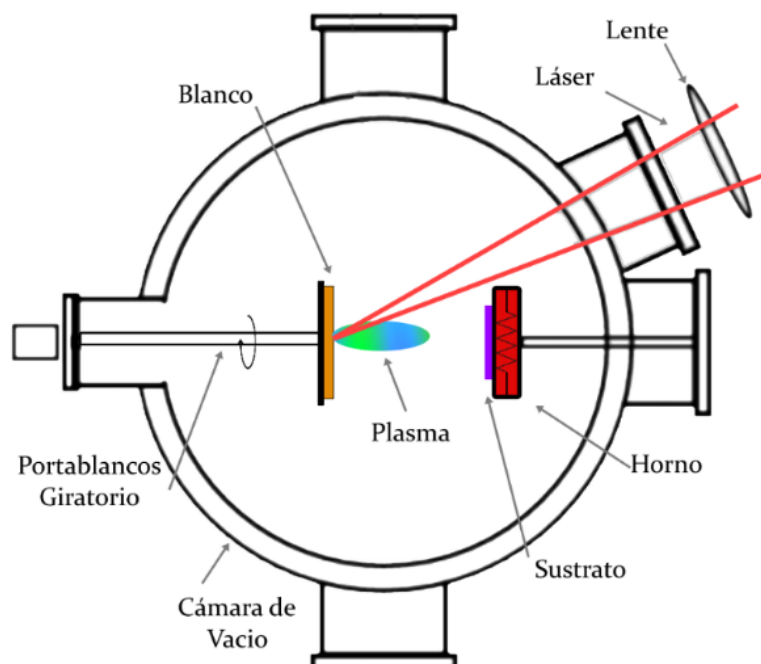


Figura 2.4: Esquema referente a la técnica PLD [Fuente propia]

tamaño de los sustratos [51]. Además, permite el desarrollo de películas epitaxiales y la fabricación de multicapas, y heteroestructuras, requiere de poca o nula preparación de la muestra y debido a que el láser como fuente externa de energía para la vaporización de materiales y la cámara de depósito están espacialmente separadas, resulta ser un proceso extremadamente limpio [52].

Sin embargo, esta técnica de depósito presenta desventajas en cuanto a la investigación de los procesos fundamentales que maneja, lo cual genera que su aplicación en la industria se haya llevado de manera mucho más lenta [52]. Por otra parte, dependiendo del material del blanco y las condiciones de crecimiento se pueden llegar a formar macropartículas y droplets, “gotas” sobre la superficie de la película depositada. El tamaño de estas macropartículas es de 15 alrededor de 1 micrómetro y pueden llegar a ser un problema para algunas aplicaciones [52]. También, debido a la alta direccionalidad que tiene la pluma del plasma, el escalamiento de la técnica de PLD se limita a áreas de hasta 5 pulgadas de diámetro.

2.2.2. Película delgada

Una película delgada es una estructura sólida conformada por una capa fina de material, que por lo regular tiene un espesor inferior a una micra y cuenta con propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, morfológicas, estructurales, etc. Las propiedades de una

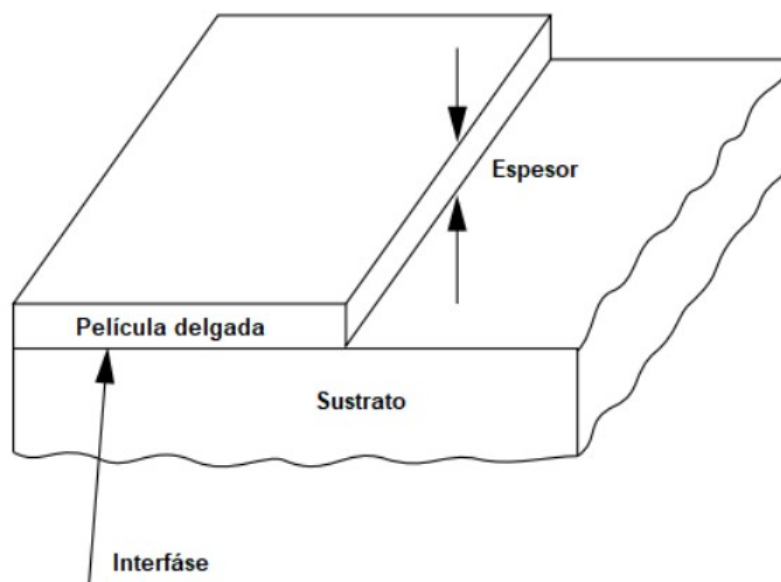


Figura 2.5: Esquema de una película delgada. [3]

película delgada dependen de las condiciones de crecimiento empleadas, en cuyos factores se encuentra [8]: la elección del blanco y del sustrato, así como sus orientaciones cristalográficas, la temperatura del sustrato, la presión de depósito, la presencia de dopantes e impurezas en el blanco y la longitud de onda del láser empleado para la ablación.

El estudio de las películas delgadas se ha extendido en un amplio rango de aplicaciones, entre las cuales se encuentra la fabricación de conductores, resistores y condensadores en la rama de microelectrónica, recubrimientos sobre lentes, fabricación de superficies para paneles solares, entre otros [53].

La técnica PLD permite producir películas delgadas homogéneas utilizando un sustrato relativamente pequeño, esto debido a la distribución angular angosta de la pluma que hace que no se pueda realizar depósitos uniformes en áreas grandes. La evaporación congruente de las especies permite la fabricación de películas homogéneas de áreas pequeñas (las películas obtenidas tienen la misma estequiometría que el blanco). Las propiedades físicas (ópticas, eléctricas, microestructurales, morfológicas, adhesivas, etc.) de las películas resultan, en muchos casos, superiores a las obtenidas por otras técnicas como evaporación estándar o evaporación con haz de electrones [8].

2.3. Efectos de los Sustratos en el Crecimiento de Películas delgadas

Uno de los parámetros más importantes a la hora de realizar el crecimiento de una película delgada es la elección del sustrato sobre el cual se depositará la película. Debido a que la

película es inherentemente frágil, ésta depende del sustrato para su apoyo estructural. Para lograr una adherencia óptima la película debe estar unida al sustrato por fuerzas intensas, las cuales pueden ser químicas, intramoleculares de Van der Waals o electrostáticas [53].

Por otra parte, se ha demostrado que el crecimiento de una película delgada, así como sus propiedades, se ven afectadas directamente por la estructura y orientación cristalográfica tanto del sustrato como de la película. Por ejemplo, se puede obtener un crecimiento heteroepitaxial en el sustrato, si la estructura de la película y del sustrato es monocristalina [24].

A continuación, se presentan los aspectos generales de los sustratos:

2.3.1. Los Sustratos

La elección de los sustratos se hizo a partir de la estructura y parámetros de red que presentaban los sustratos disponibles en el grupo de investigación Plasma, Láser y Aplicaciones, con el fin de estudiar los efectos de la variación del sustrato en las propiedades ópticas y morfológicas de las películas de $TiFe_2O_4$. Se espera que con los sustratos de estructura perovskita ($SrTiO_3$ y $LaAlO_3$), al momento de crecer las películas a altas temperaturas se presente una migración de oxígeno [33] y permita una interacción con la película de $TiFe_2O_4$, generando una de las fases mencionadas en la sección 2.3.1. Por otro lado, con los sustratos de estructura cúbica (Si y n-Si) y estructura romboédrica (B), se espera un crecimiento de la película en orientación heteroepitaxial a una temperatura de 500°C de depósito. Por último, con los sustratos de estructuras amorfas (Vidrio Corning y Kapthon), se espera obtener películas con la estequiometría del blanco. Una vez que se obtuvo las películas en los diferentes sustratos se estudió las propiedades ópticas y morfológicas de ellas. A continuación, se presenta una breve información de los sustratos.

$SrTiO_3$

A temperatura ambiente, el $SrTiO_3$ cristaliza en la estructura cúbica de perovskita ABO_3 (grupo espacial $Pm3m$) con un parámetro de red de $a=0,3905$ nm y una densidad de $\rho = 5,12 g/cm^3$. La estructura cristalina se esboza en la Figura 2.6. Los iones de Ti^{4+} están coordinados seis veces por los iones de O^{2-} , mientras que cada uno de los iones de Sr^{2+} está rodeado por cuatro octaedros de TiO_6 . Por lo tanto, cada ión Sr^{2+} está coordinado por 12 iones O^{2-} dentro de los octaedros de TiO_6 , mientras que una hibridación de los estados O-2p con los estados Ti-3d conduce a una pronunciada unión covalente [54], los iones Sr^{2+} y O^{2-} exhiben un carácter de unión iónica.

Por lo tanto, el $SrTiO_3$ tiene una mezcla de propiedades de enlace iónico y covalente. Esta naturaleza de la unión química conduce a una estructura única, que lo convierte en un material electrónico modelo con orientación cristalográfica de $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$, los sustratos son transparente con dimensiones $1inch, 0,5mm, 50mm^3$.

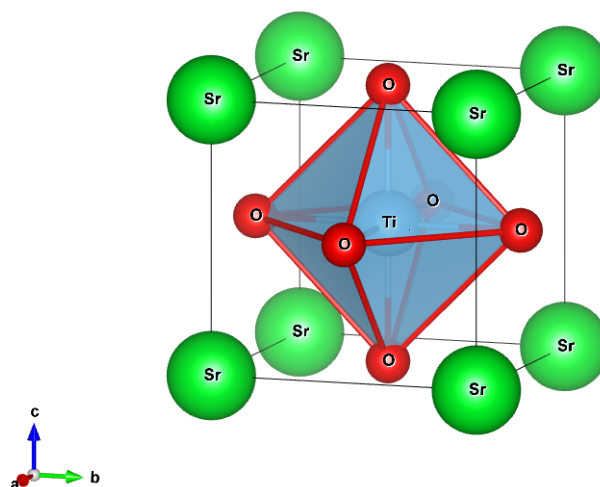


Figura 2.6: muestra las disposiciones atómicas para algunas de las principales direcciones axiales (de alta simetría) en el SrTiO_3 Fuente: [Propia].

LaAlO_3

A temperatura ambiente, el LaAlO_3 cristaliza en la estructura cúbica de perovskita ABO_3 (grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) con un parámetro de red de $a=0.3792 \text{ nm}$ y una densidad de $\rho = 6,52 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina se esboza en la Figura 2.7. Los iones de Al^{4+} están coordinados seis veces por los iones de O^{2-} , mientras que cada uno de los iones de La^{2+} está rodeado por cuatro octaedros de AlO_6 [55]. Por lo tanto, el LaAlO_3 tiene una mezcla de propiedades de enlace iónico y covalente como el el SrTiO_3 Con orientación cristalográfica de $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Los sustratos son transparente con dimensiones 1inch , $0,5\text{mm}$, 50mm^3 .

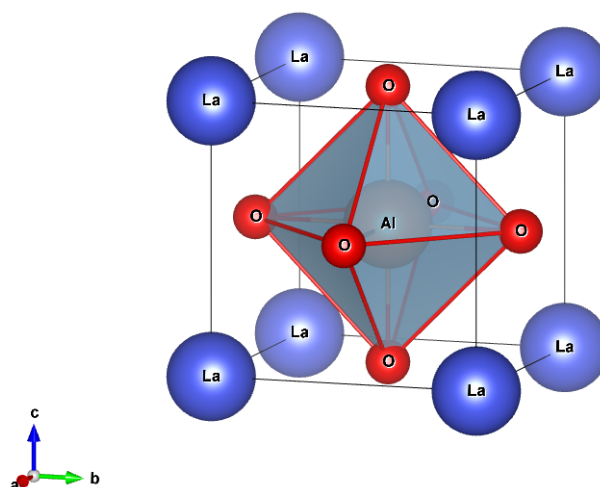


Figura 2.7: muestra las disposiciones atómicas para algunas de las principales direcciones axiales (de alta simetría) en el LaAlO_3 Fuente: [Propia].

Si

El silicio cristaliza con el mismo patrón que el diamante (Figura 2.8), en una estructura que Ashcroft y Mermin llaman celosías primitivas: "dos cubos interpenetrados de cara centrada", Figura 2.8. Las líneas entre los átomos de silicio en la ilustración de la red, indican los enlaces con los vecinos más próximos. El parámetro de red del silicio es $a = 0,357nm$ cuya orientación es $\langle 100 \rangle$, pero también se puede obtener el n-Si mediante una inserción de una pequeña impureza de un metaloide en la estructura, por ejemplo, antimonio (Sb), pero estas no distorsionan la estructura atómica. Los átomos de silicio (de 4 electrones de valencia) se unen formando enlaces covalentes con los átomos de antimonio (que tiene 5 electrones de valencia). En esa unión quedará un electrón libre dentro de la estructura cristalina del silicio por cada átomo de antimonio que se haya añadido. De esa forma el cristal de silicio se convierte en material semiconductor tipo-N (negativo) debido al exceso electrones libres presentes en esa estructura [56].

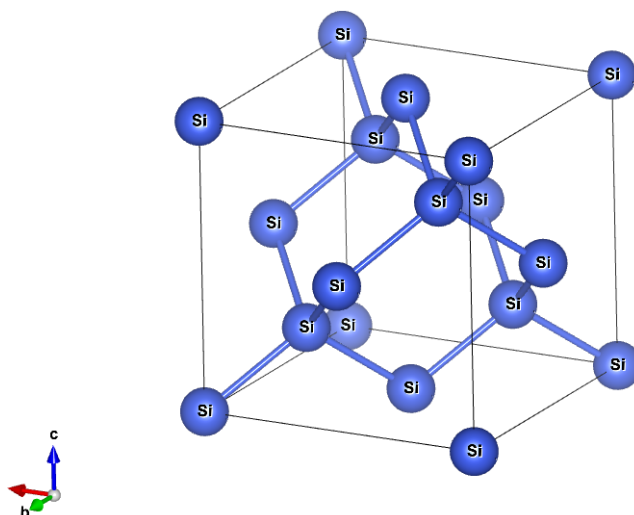


Figura 2.8: muestra las disposiciones atómicas para algunas de las principales direcciones axiales (de alta simetría) en el Si. Fuente: [Propia].

Boro

A temperatura ambiente, el B cristaliza en dos estructuras moleculares diferentes (alótropos). El boro amorfo que tiene color marrón y el metálico de color negro cuya estructura cristalina es Romboédrico con un parámetro de red de $a = 0,357nm$ y una densidad de $\rho = 2,46g/cm^3$ [57]. Por lo tanto, el Boro tiene una mezcla de propiedades de enlace iónico y covalente. Con orientación cristalográfica de $\langle 100 \rangle$ Figura 2.9.

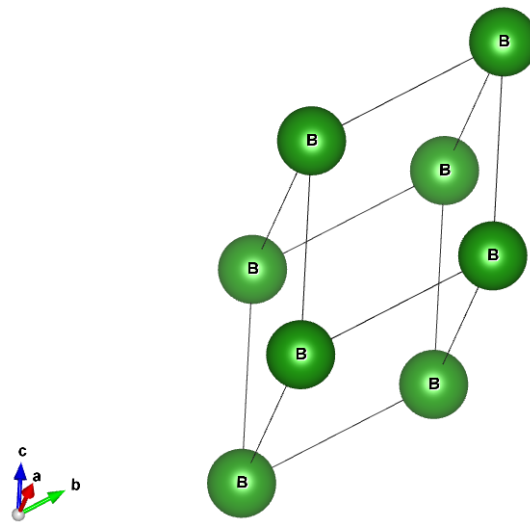


Figura 2.9: Estructura cristalina del boro α -romboédrico. Fuente: [Propia].

Vidrio Corning

Es una hoja de material transparente de cristales de ITO (normalmente 20 mm x 20 mm) o rectangular (de 20 mm x 40 mm habitualmente). El vidrio corning es formado a partir del compuestos de óxido de indio y estaño (OI), la cual es una composición ternaria del indio, el estaño y el oxígeno en diversas proporciones [4]. El óxido de indio-estaño (ITO) es uno de los óxidos conductores transparentes más utilizados debido a sus dos propiedades principales, su conductividad eléctrica y transparencia óptica, así como la facilidad con el que se puede depositar como una fina película. La estructura cristalina del óxido de indio-estaño es cúbica del grupo espacial $Ia\bar{3} No, 206, cI80$ con parámetro de red $a = 1,0117 \text{ nm}$. (Figura 2.10). [4, 58].

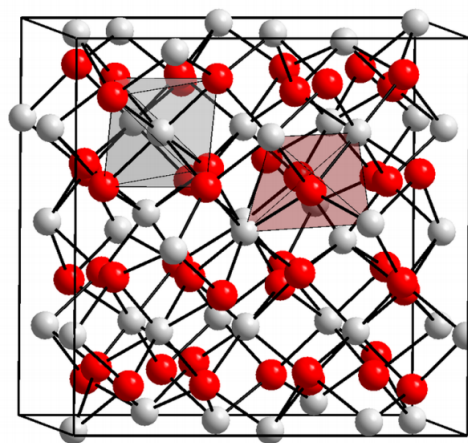


Figura 2.10: Estructura del Vidrio Corning. Fuente: [4]

Cinta Kapthon

La cinta tipo Kapthon, o cinta térmica, es una película de poliimida que se mantiene estable en un amplio rango de temperaturas, hasta 500 °C. También es resistente a los agentes químicos [5]. Debido a estas características, a menudo estos materiales han reemplazado al vidrio y a los metales como el acero, en muchas aplicaciones industriales exigentes. Las poliimidas adoptan generalmente una estructura lineal donde los átomos del grupo imida forman parte de la cadena lineal [5].

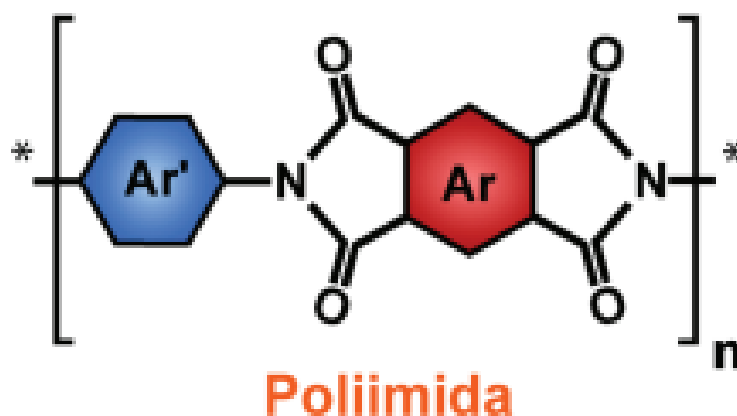


Figura 2.11: Estructura de la película de poliimida [5]

Capítulo 3

Caracterización de las películas delgadas

3.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible Uv-Vis

La espectroscopía ultravioleta-visible es una técnica de caracterización que permite realizar distintas medidas ópticas de películas delgadas, tales como la absorbancia, la reflectancia y la transmitancia. El principio de funcionamiento de esta técnica consiste en hacer incidir luz monocromática a diferentes longitudes de onda (comprendidas típicamente en el rango de 200 a 1000 nm) sobre una muestra con el fin de generar transiciones entre sus orbitales atómicos y/o moleculares (ver Figura 3.1), las cuales son dependientes de la longitud de onda de la radiación incidente de acuerdo a la ecuación de Planck [59]. De este modo, parte de la intensidad de la luz será absorbida por la muestra, otra parte transmitida y otra parte reflejada, por lo que la suma de estas tres divisiones conforman la intensidad total incidente, como se indica en la ecuación 3.1. El porcentaje absorbido, transmitido y reflejado en una película delgada depende principalmente de los elementos que la componen, así como su estructura atómica, la cual sufre variaciones de acuerdo al sustrato empleado.

$$R + T + A = 1 \quad (3.1)$$

Uno de los parámetros más importantes que se puede determinar empleando la caracterización Uv-Vis es la banda prohibida o Band Gap para un material semiconductor. El band gap representa el rango de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un material, indica el valor mínimo de energía que debe obtener el electrón para que se manifieste como un conductor. Por ello, la determinación de band gap en materiales es de gran interés a la hora de definir sus aplicaciones fotoelectrónicas [60]. Para hallar el band gap de un material se emplea el método de Tauc, el cual, partiendo del espectro de absorción de una muestra, plantea la ecuación de Davis-Mott [61] que relaciona el coeficiente de absorción con la diferencia entre la energía del fotón y el band gap del material, como se presenta en la siguiente ecuación:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = k(h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

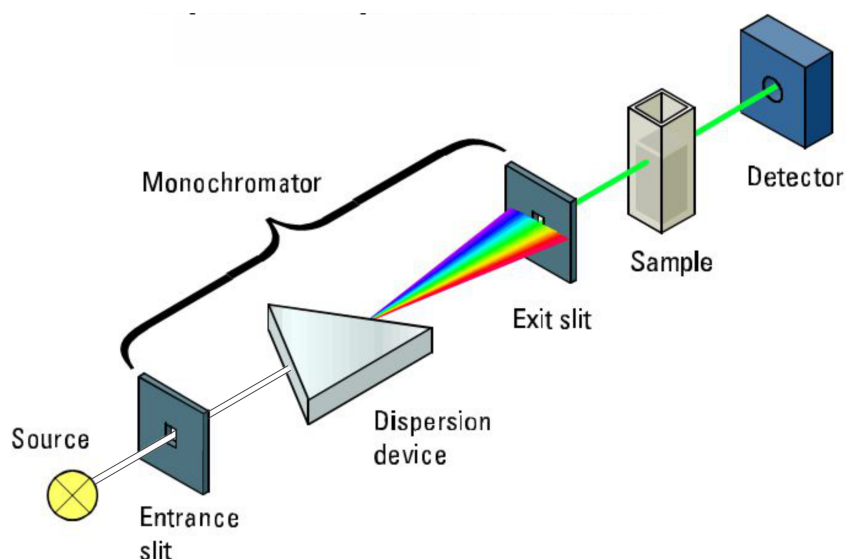


Figura 3.1: Set up típico del principio de funcionamiento de la espectroscopía Uv-Vis.

Siendo α el coeficiente de absorción, $h\nu$ la energía del fotón incidente, k un valor constante y γ un valor dependiente de la naturaleza del material y está relacionado con la probabilidad de sus transiciones electrónicas, toma los valores:

- $\gamma = 1/2$ para transiciones directas permitidas.
- $\gamma = 2$ para transiciones indirectas permitidas.
- $\gamma = 3/2$ para transiciones directas prohibidas.
- $\gamma = 3$ para transiciones indirectas prohibidas.

Una transición directa es aquella en la que el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de conducción para el mismo valor del vector de onda \hat{k} , mientras que una transición indirecta el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden para un mismo valor del vector de onda \hat{k} [52]. En la Figura 3.2 se ilustran estas transiciones.

El método de Tauc consiste en graficar el factor $(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma}$ respecto a la energía del fotón $h\nu$ y extrapolar al eje x el segmento lineal que presente el espectro. El valor de dicha extrapolación será el band gap estimado del material, como se presenta a modo de ejemplo en la Figura 3.3 donde se obtuvo el band gap del material empleando $\gamma = 1/2$.

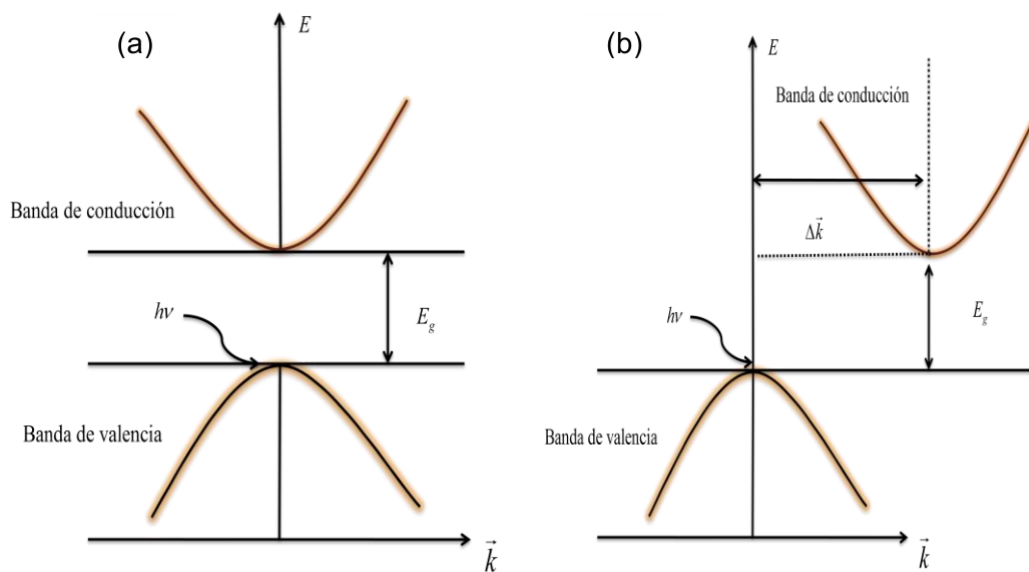


Figura 3.2: Representación de a) Transición directa, b) Transición indirecta.

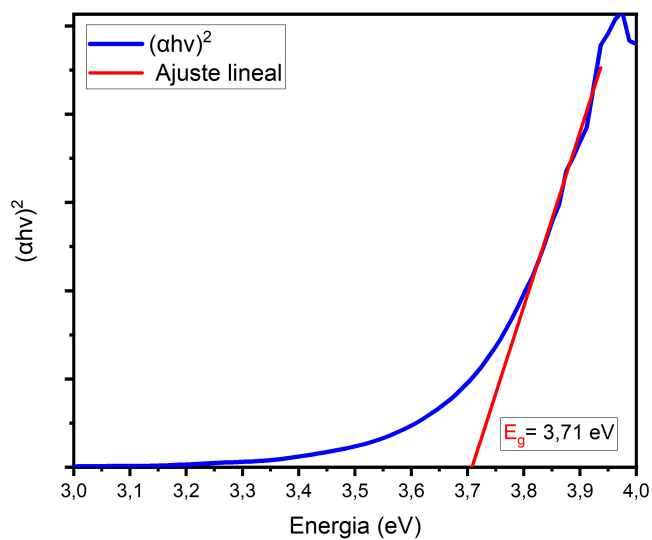


Figura 3.3: Ejemplo del cálculo del band gap mediante el gráfico de Tauc.

3.1.1. Espectroscopía por Reflectancia Difusa (DRS)

Si bien el método de Tauc parte de las medidas del espectro de absorción, para las muestras opacas en las que dificulte esta medición se emplea el método planteado por Kubelka-Munk que emplea el espectro de reflectancia difusa, el cual se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra y que es capturada y llevada al medidor mediante una esfera de integración [62], (ver Figura 3.4).

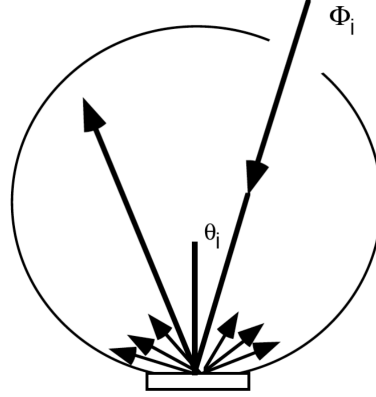


Figura 3.4: Esfera de integración para la medición de reflectancia difusa.

La espectroscopía de reflectancia difusa es una medición que nos permite determinar con cierta exactitud el flujo de luz reflejada en forma difusa por longitud de onda de una muestra. Con este espectro se puede obtener información acerca de las características físicas y químicas de una muestra. Estas muestras pueden tener diferentes características: reflexión principalmente difusa, como los materiales opacos, y la reflexión predominantemente especular como los metales pulidos o las pinturas brillantes [63,64].

Para determinar el band gap de la película delgada empleando el método de Kubelka-Munk se debe sustituir el coeficiente de absorción en la relación de Davis-Mott (ecuación 3.4) por la función equivalente $F(R_\infty)$ la cual proporciona una medida de la relación entre los coeficientes de absorción y dispersión definida por la siguiente expresión:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3.3)$$

Donde, $F(R_\infty) = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}}$ es la reflectancia de una película de espesor infinito o con la opacidad suficiente como para impedir el paso de luz a través de ella, mientras que K y S representan los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente [65]. Entonces, la relación de Davis-Mott para espectros de reflectancia difusa queda de la siguiente manera:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = k(h\nu - E_g) \quad (3.4)$$

Debido a que en las mediciones de reflectancia difusa, la luz reflejada presenta un mayor trayecto de luz (dado por las reflexiones sobre la esfera integradora antes de llegar al detector), por lo general suele presentar un mayor índice de ruido respecto a otras mediciones ópticas, por esta razón se suelen aplicar métodos de suavizado a estos espectros o incluso recurrir al método de análisis por derivadas con el fin de minimizar el ruido y obtener una mejor interpretación del espectro.

3.1.2. Espectroscopía Derivada

Por lo general, el análisis de los espectros Uv-Vis originales (de orden cero) es difícil de realizar, ya que en estas mediciones la señal presenta altos índices de ruido o variaciones en el espectro debido al equipo de medición empleado. El análisis de espectroscopia derivada consiste en resaltar picos de baja intensidad presentes en el espectro original, que conforme se ejecutan las derivadas, se manifiestan de forma más clara y la señal de ruido del espectro original disminuye significativamente [66].

Los picos de absorción presentes en los espectros originales se comportan como bandas gaussianas, por esta razón es posible predecir el comportamiento de sus derivadas como se muestra en la Figura 3.5, donde se modelan las derivadas de una función gaussiana general (línea roja). El rango que delimita la función gaussiana en longitud de onda se le denomina banda espectral [67], además, la diferencia en ordenada entre el máximo y el mínimo es proporcional a la amplitud de la banda.

Para el caso de los espectros de reflectancia, el mínimo de la Figura 3.5 indicado con la línea roja, representa un máximo de absorción siempre y cuando la muestra no presente o presente poca transmitancia en esa región (ver ecuación 3.1).

En la Figura 3.5 se observa que la primera derivada de la función gaussiana tiene un punto de inflexión que representa el punto de máxima curvatura (pico) en el espectro original. Por otra parte, la curva de la segunda derivada tiene un mínimo en el pico de la función gaussiana, y para las siguientes 2 derivadas el efecto se repite de forma inversa pero con mayor amplitud en las oscilaciones.

La curva de la segunda derivada suele proporcionar más información que la curva de primera derivada debido que una banda del espectro original siempre produce un mínimo en la curva de la segunda derivada, incluso cuando se superpone con otras bandas y no produce una absorción verdadera máximo (mínimo de reflectancia) [68]. En reflectancia difusa se estudia principalmente los picos generados por la segunda derivada, ya que los huecos (dips) de reflectancia en la gráfica de la segunda derivada corresponden a una misma banda de absorción. Además, se sabe que las bandas de absorción en los espectros originales se comportan como bandas gaussianas, por ello, la segunda derivada del espectro puede ser conceptualizada como la pendiente de la primera derivada [67].

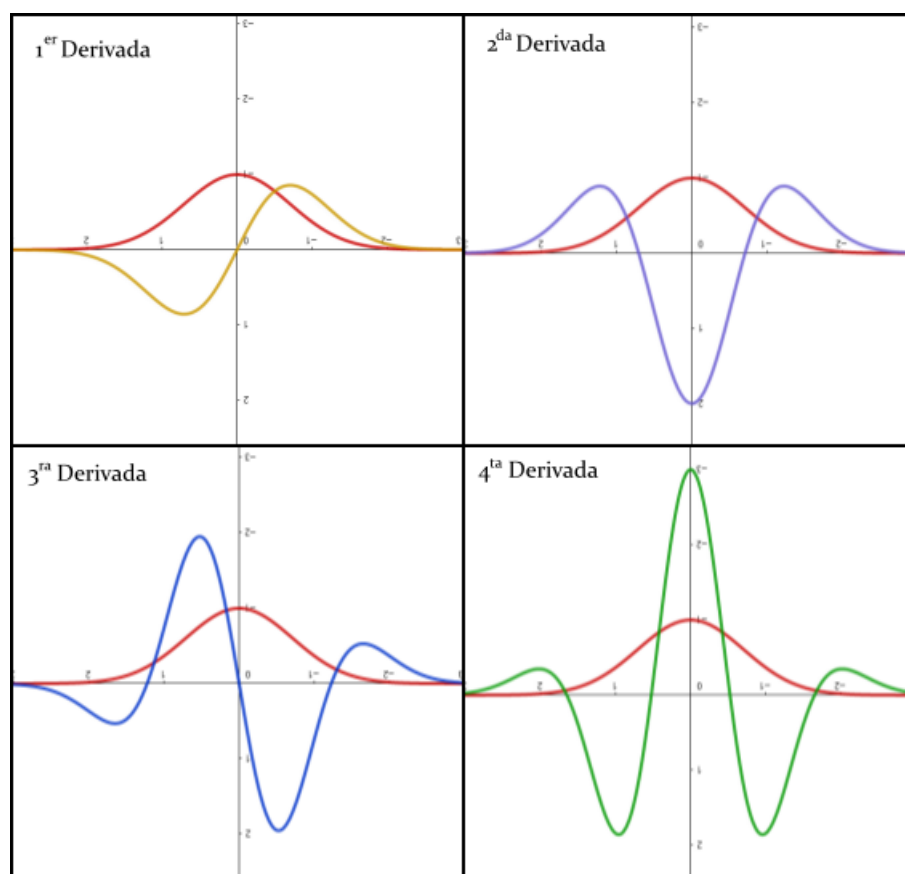


Figura 3.5: Orden de derivadas de un pico gaussiano e^{-x^2} representado por la línea roja [Fuente propia].

3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido SEM (por sus siglas en ingles) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, la cual se ha usado extensamente en el estudio de tópicos tales como semiconductores [69], nanopartículas [70], modificación de productos comerciales [71], catálisis heterogénea [72] dispositivos de juntura p-n [73], películas delgadas [74], física de nanocomposiciones [75], fotoelectroquímica [76], dadas sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes que permite que sea aplicada a diversidad de muestras, ambientes y necesidades experimentales (procesos térmicos, corrosivos, etc.).

La idea básica del funcionamiento de un equipo SEM es la siguiente: se genera un haz de electrones primarios de alta energía (volumen de excitación primaria) Figura 3.7, y con un arreglo de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre una muestra, la cual generará, a su vez, electrones (llamados secundarios y retro-dispersados con siglas SE y BSE, respectivamente) como respuesta al impacto electrónico, y dichos electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos EverhartThornley y SED (Solid State Detector) que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color para construir una “imagen” aunque no se usen fotones. En la Figura 3.6 presenta un esquema del equipo SEM.

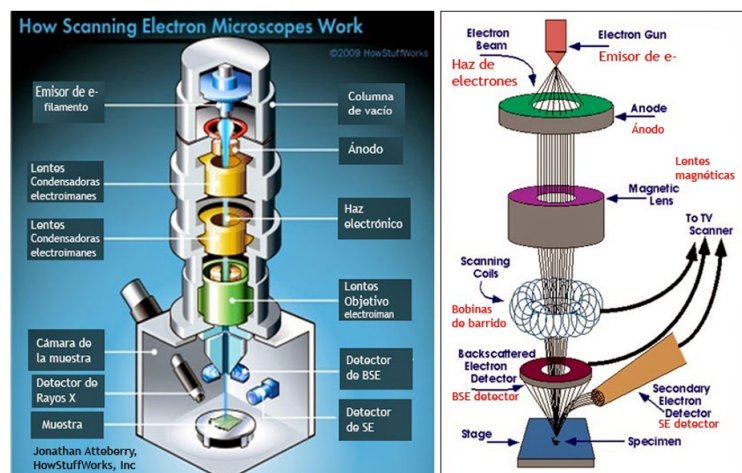


Figura 3.6: Set-up de un equipo SEM [6]

La interacción electrones-materia cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan dos tipos de señales: los electrones Secundarios (SE) y los electrones retro dispersados (BSE). Cada una de esas señales brinda información diferente acerca de la muestra, dado que se generan a partir de procesos diferentes, como se ilustra en la Figura 3.7.

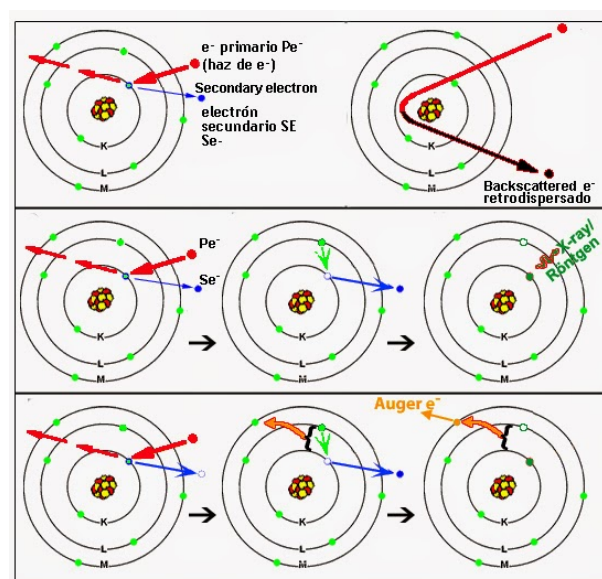


Figura 3.7: Generación de electrones SE Y BSE. Fuente: [6]

- **Electrones secundarios (SE):** proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido [75].
- **Electrones retrodispersados (BSE):** se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra [71]. Aquí se podrían observar

las posibles contaminaciones de otros materiales, defectos superficiales (como rayones por la manipulación de las muestras), contaminaciones, entre otros, donde se puede contemplar la homogeneidad de las muestras.

- **Electrones Auger:** se obtiene información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra [76].

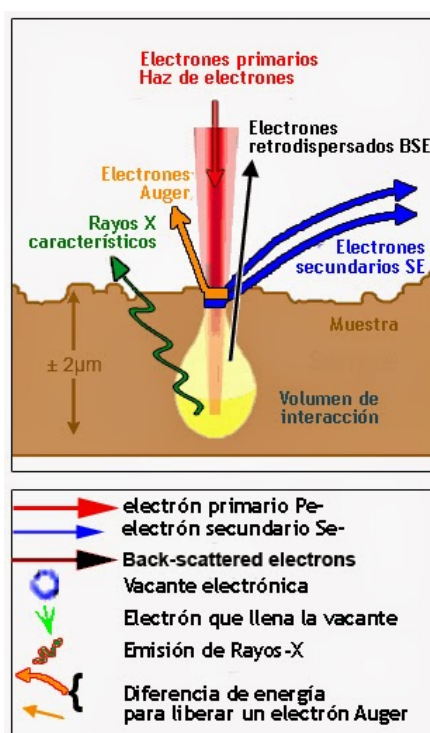


Figura 3.8: Volumen de excitación de electrones primarios. Fuente: [6]

Esta técnica de caracterización permite observar los defectos generados por la técnica PLD en las películas delgadas, entre los cuales se encuentran [77]:

- **Droplets:** Salpicaduras de apariencia blanca adheridas a la superficie de la película que son desprendidas del blanco o generadas por el impacto de una macro-partícula sobre la superficie de la película en formación, cuyas dimensiones se encuentran entre los 100 y 500 nm .
- **Macro-partículas:** Partículas en forma de rocas desprendidas del blanco por el impacto del láser, cuyo tamaño se encuentra entre 1 y 2 μm .
- **Poros:** Pequeños huecos de aire de poca profundidad que pueden encontrarse en la superficie con dimensiones entre 80 y 500 nm .

- **Splashing:** Removimiento del material de la película en formación por el impacto de una macro-partícula.
- **Cavidades:** Son los huecos generados por el impacto de una macro-partícula que no logró adherirse a la superficie de la película por su alta energía cinética, las dimensiones de estos huecos varían de acuerdo al tamaño de la macro-partícula desprendida del blanco.

3.3. Microanálisis por Dispersión de Rayos-X (EDS/EDX)

La espectroscopia de rayos X por dispersión en energía (EDX) y en longitudes de onda (WDS) se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña (Figura 3.8). Estos electrones, con energía del orden de las decenas de keV, por lo tanto, el equipo de Análisis Elemental por Energía Dispersa proporciona información acerca de la composición química de las partículas o del material [78]. El espectro de EDX se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo de tiempo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se encuentra acoplada en microscopios electrónicos de transmisión o de barrido y en microscopio de rayos X [75].

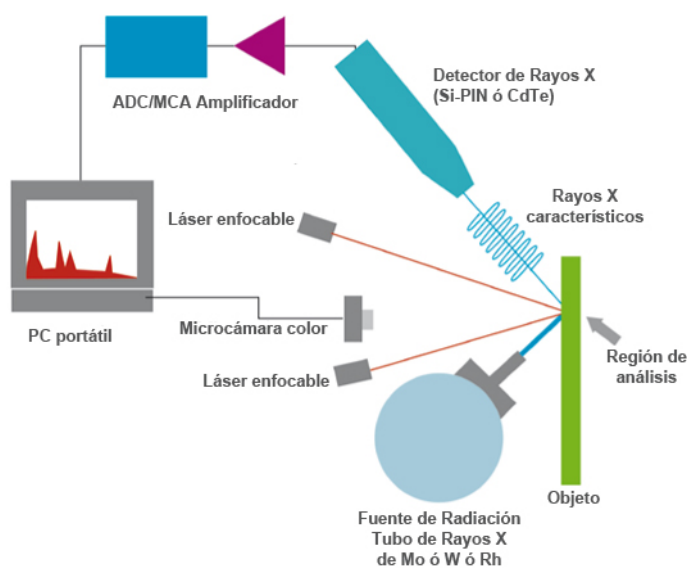


Figura 3.9: Set-up para las medidas EDX. [7]

Los rayos X se producen cuando un haz de electrones primarios interactúa con materia, y pueden usarse para obtener información sobre la composición química de la muestra que

se está estudiando. Los rayos X son detectados por un instrumento acoplado al Microscopio electrónico de Barrido (SEM) (Figura 3.9) [76]. Esta es una técnica cuantitativa y no destructiva que permite detectar la mayoría de los elementos químicos de muestras de espesor en el orden de los μm y nm . Sus principales limitaciones son: que no puede distinguir entre estados de oxidación de un elemento (iones) o números másicos distintos (isótopos). El otro inconveniente es que no puede detectar elementos de número atómico muy bajo [79].

Mediante los resultados de la composición química de los materiales en porcentaje atómico y porcentaje en peso, se pueden relacionar mediante las ecuaciones:

■ **Porcentaje atómico:**

$$at \% = \frac{\frac{\#atm(x)}{pesoatomico(x)}}{\frac{\#atm(x)}{pesoatomico(x)} + \frac{\#atm(y)}{pesoatomico(y)} + \dots} * 100 \% \quad (3.5)$$

$$at \% = \frac{\frac{wt\%(x)}{pesoatomico(x)}}{\frac{wt\%(x)}{pesoatomico(x)} + \frac{wt\%(y)}{pesoatomico(y)} + \dots} * 100 \% \quad (3.6)$$

■ **Porcentaje de peso atómico:**

$$at \% = \frac{(at\%(x))(pesoatomico(x))}{(at\%(x))(pesoatomico(x)) + (at\%(y))(pesoatomico(y)) + \dots} * 100 \% \quad (3.7)$$

Parte II

Trabajo experimental

Capítulo 4

Síntesis de las películas delgadas

En este apartado se describen los parámetros de crecimiento, el sistema experimental y los pasos realizados para la fabricación de las películas.

4.1. Montaje experimental

Se usó un láser pulsado Nd:YAG modelo INDI-30 *Spectra Physics* (Figura 4.1) de longitud de onda $\lambda = 532$ nm y $\lambda = 1064$ nm con una tasa de repetición de 20 Hz y 10 Hz respectivamente. Para medir la energía del láser durante la deposición se usó un medidor de potencia (*FieldMaxII-Top*) conectado a un sensor *YAG energy Max* marca *Coherent* el cual permite medir la potencia de un pulso, en el rango de 10 mJ a 200 mJ.



Figura 4.1: Láser Nd:YAG de $\lambda = 532$ nm usado en la deposición de las películas [8].

El sistema de vacío está conformado por una cámara esférica producida por *Kurt J. Lesker*, tiene 12 pulgadas de diámetro, en acero inoxidable, cuenta con 12 puertos, de los cuales, para este trabajo se hace uso de 3 puertos: en uno de estos se introduce el gas ambiente, otro es usado para generar vacío y otro para incidir el láser sobre el blanco. Para evacuar la presión del interior de la cámara se utiliza una bomba mecánica seca de modelo *ACP-28* la cual genera un vacío del orden de hasta 10^{-3} Torr y una bomba turbo molecular *ATP 150* que genera vacío del orden de 10^{-7} Torr. Se cuenta con dos sensores de presión al interior de la cámara de vacío, uno que mide en el rango de 760 a 10^{-2} Torr (*Kurt J. Lesker*) y otro que mide en el rango de 10^{-2} Torr hasta 10^{-7} Torr (*PFEIFFER VACUUM TPG 361*). La presión de depósito alcanzada por la bomba turbo fue de $1,36 \times 10^{-5}$ torr.

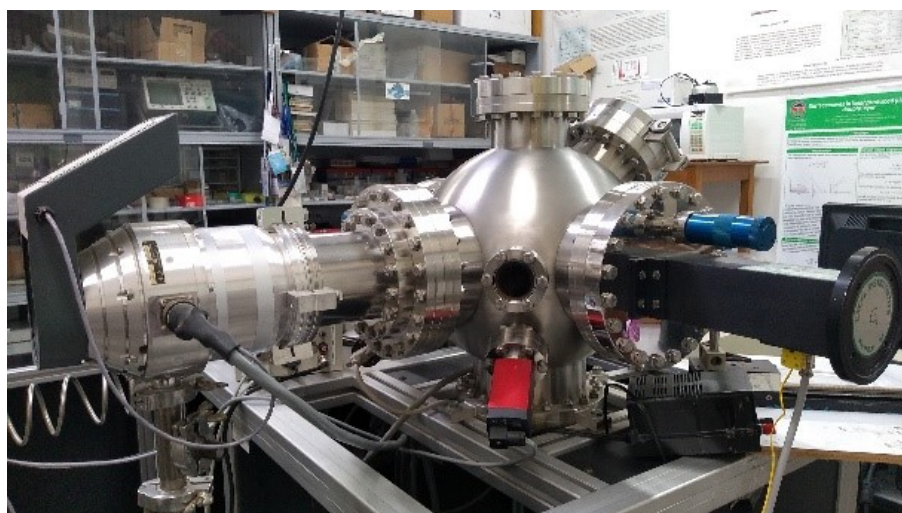


Figura 4.2: Cámara de vacío Kurt J. Lesker del laboratorio GPLA [Fuente propia].

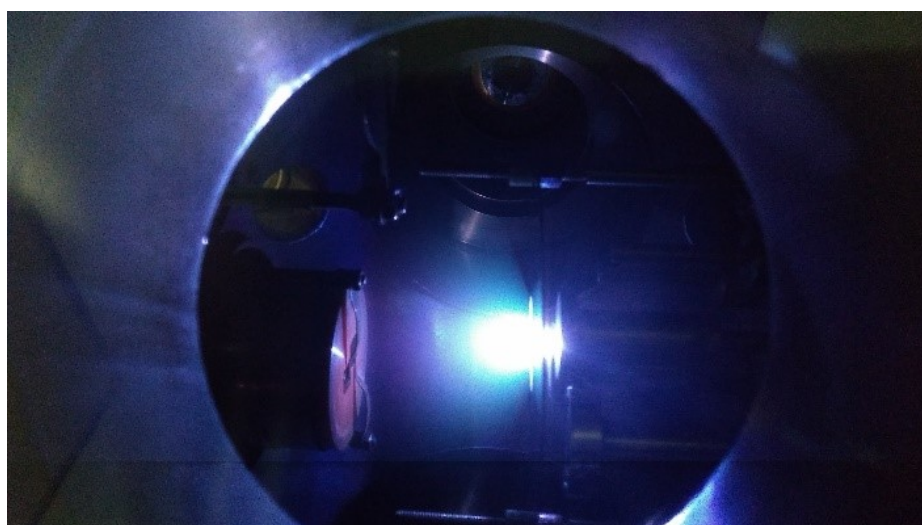


Figura 4.3: Plasma de $TiFe_2O_4$ generado durante el depósito. [Fuente propia].

Para el crecimiento de las películas se planteó suministrar una temperatura al sustrato por medio de un controlador de temperatura PID modelo DCS-PWR cuyo funcionamiento consiste en la programación de una rampa de temperatura de tres etapas: Durante una hora el calentamiento del sustrato se realiza a una tasa de $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta alcanzar los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual se deposita las películas, con un tiempo de depósito de 20 minutos, posteriormente se enfría por una hora hasta alcanzar los $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o temperatura ambiente (Ver Figura 4.4).

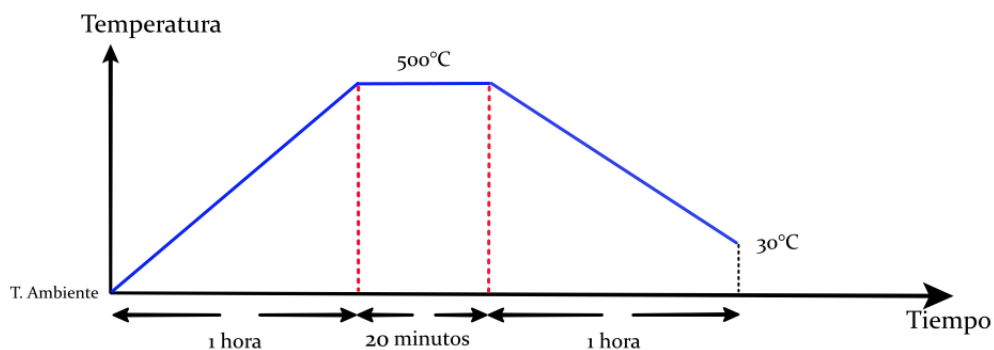


Figura 4.4: Rampa de temperatura implementada [Fuente propia].

4.2. Procedimiento para la síntesis de las muestras

Se seleccionaron los sustratos de n-Si, SrTiO_3 , LaAlO_3 , Boro, Silicio, vidrio Corning y Kapthon, y un blanco comercial de TiFe_2O_4 de la empresa Kurt J. Lesker Company, cuya especificaciones son 99.99 % de pureza, de 1.00" de diámetro y 0.125" de espesor (ver Figura 4.5).



Figura 4.5: Blanco de TiFe_2O_4 utilizado [Fuente propia].

Luego, se procedió a realizar la adaptación de los sustratos pasándolos por un baño ultrasónico antes de llevarlos a la cámara de vacío, con el fin de evitar impurezas en el crecimiento (ver Figura 4.6).



Figura 4.6: Máquina de limpieza por ultrasonidos Branson 5510 [Fuente propia].

Se ingresaron los sustratos de forma simultanea en grupos a la cámara de vacío hasta alcanzar una presión de $1,36 \times 10^{-5}$ Torr con la bomba mecánica y turbo.

Una vez alcanzado el valor de vacío requerido se inició la rampa de temperatura para los sustratos, en el cual se definió 500°C durante 20 minutos como temperatura de depósito.

Con la temperatura deseada se procedió a iniciar el depósito mediante la técnica de deposición por láser pulsado PLD durante 20 minutos de ablación.

Inicialmente se creció dos grupos de películas de TiFe_2O_4 sobre sustratos de n-Si, SrTiO_3 y LaAlO_3 empleando los láseres de longitud de onda de 532 nm y 1064 nm, respectivamente (ver Figura 4.7).

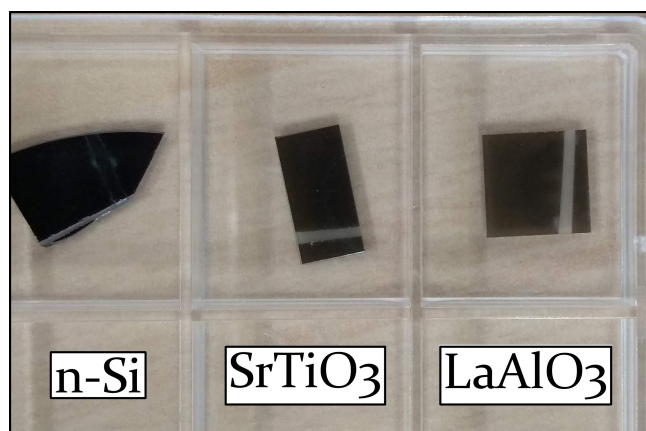


Figura 4.7: Primer grupo de películas de TiFe_2O_4 crecidas (sustratos de n-Si, SrTiO_3 y LaAlO_3) [Fuente propia].

Posteriormente, se realizó el crecimiento de otros dos grupos de películas sobre los sustratos de Boro, silicio, vidrio Corning y Kapthon conservando las condiciones de depósitos establecidas en el primer grupo (ver Figura 4.8).

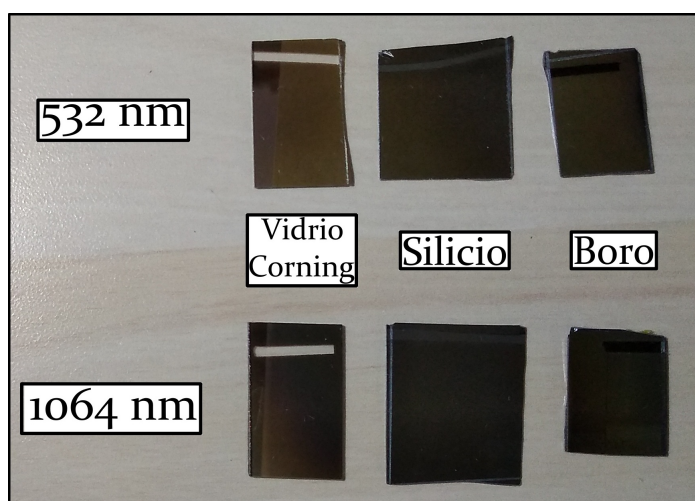


Figura 4.8: Primer grupo de películas de $TiFe_2O_4$ crecidas (sustratos de vidrio Corning, Silicio, Boro y Kapthon) [Fuente propia].

En la Tabla 4.1 se presenta un resumen de los parámetros establecidos de crecimiento de las películas en los diferentes sustratos.

Tabla 4.1: Parámetros de crecimiento para las películas de $TiFe_2O_4$.

Parámetros de crecimiento		
Blanco	$TiFe_2O_4$ de 99,99 % de pureza	
Longitud de onda del láser	532 nm (20 Hz)	1064 nm (10 Hz)
Energía del láser	90 mJ	180 mJ
Presión de depósito	$1,36 \times 10^{-5}$ Torr	
Temperatura de depósito	500 °C	
Tiempo de depósito	20 min	
Sustratos primera serie	n-Si, $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$	
Sustratos segunda serie	Si, B, Corning y Kapthon	

Después de cada crecimiento se realizaron las caracterizaciones ópticas de las películas midiendo su espectro de reflectancia mediante un espectrofotómetro Uv-vis, caracterizaciones morfológicas y de composición química mediante un microscopio electrónico de barrido.

4.3. Especificaciones de los instrumentos de caracterización usados

A continuación, se describen las características técnicas de los instrumentos de medición empleados en la caracterización Uv-Vis y SEM-EDX de las películas delgadas.

4.3.1. Uv-Vis

Los espectros Uv-vis se obtuvieron en el laboratorio del Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magneto-Ópticas de Nuevos Materiales (GIMM) de la Universidad Tecnológica de Pereira (UTP) empleando un espectrofotómetro Uv-Vis Thermo Scientific Evolution 220, el cual funciona con un diseño óptico de doble haz y un monocromador Czerny-Turner. Este equipo cuenta con una lámpara flash de xénon como fuente de radiación para la región ultravioleta y visible, además de una lámpara de mercurio que permite la calibración del equipo en todo el rango de medición, que abarca las longitudes de onda de 200 nm a 1100 nm con un ancho de banda espectral de 1.0 nm.

Para la medición de muestras sólidas cuenta con una esfera de integración y un accesorio (ISA 220) que permite ubicar las muestras en una inclinación de 1° a 8° para las medidas de reflectancia y reflectancia difusa. Se utilizó el software INSIGHT 2 para controlar el equipo, el cual se muestra en la Figura 4.9.



Figura 4.9: Espectrofotómetro Uv-Vis Thermo Scientific Evolution 220 del grupo GIMM de la Universidad Tecnológica de Pereira.

4.3.2. SEM y EDX

Las imágenes SEM y los espectros EDX se obtuvieron en el Centro de Microscopía de la Universidad de los Andes mediante un equipo SEM modelo JEOL JSM-6490LV (Figura 4.10), el cuál es un microscopio electrónico de barrido versátil y de alta resolución: de 3.0 nm en el modo de alto vacío y 4.0 nm en el modo de bajo vacío.



Figura 4.10: Microscopio Electrónico de Barrido SEM de la Universidad de los Andes Colombia [9].

Parte III

Resultados, análisis, discusiones y conclusiones

Capítulo 5

Resultados y Análisis

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las medidas ópticas de reflectancia difusa Uv-Vis, las imágenes SEM y los resultados de la composición química mediante EDX, de los cuatro conjuntos de películas de TiFe_2O_4 depositadas en los sustratos de n-Si, SrTiO_3 , LaAlO_3 , Si, B, Vidrio Corning y Kapthon mediante PLD, a una presión de $1,36 \times 10^{-4}$ Torr y a temperatura constante 500°C , con el láser de 1064 nm y 532 nm que proporcionaron una energía de 175 mJ y 90 mJ respectivamente.

5.1. Caracterización de las películas de TiFe_2O_4

5.1.1. Uv-Vis

Para el estudio óptico de las películas delgadas crecidas sobre los sustratos de n-Si, SrTiO_3 y LaAlO_3 , se tomaron espectros de reflectancia en función de la longitud de onda incidente en un rango de medición de 200 nm hasta 1000 nm (ver Figura 5.1). Los espectros presentados en la Figura 5.1 fueron suavizados de acuerdo al algoritmo de Savitzky y Golay [80] con el fin de reducir el ruido de fondo que dificulta la correcta visualización del espectro. Cabe resaltar que estas mediciones corresponden a la reflectancia de la película sobre el sustrato, sin distinguir la contribución del sustrato sobre las medidas de reflectancia.

En general, para las películas de la primera serie depositadas en los diferentes sustratos, para ambas longitudes de onda, se puede apreciar la presencia de un “hueco” de reflectancia (refractory dip) ubicado a 277 nm como se indica en la gráfica (Figura 5.1) por medio de una línea de color verde. Esta caída de reflectancia está asociada con un aumento en la absorbancia debido a que en esta longitud de onda la muestra presenta poca o nula transmitancia¹ y será estudiada a continuación por medio de la espectroscopía derivada, además se realizará el calculo del band gap de estas películas.

¹De acuerdo a medidas de transmitancia realizadas, las cuales para todas las películas crecidas presentaban poca o nula transmitancia, (nula para el caso de la película crecida sobre nSi) razón por la cual no se consideró mostrar los espectros en este trabajo.

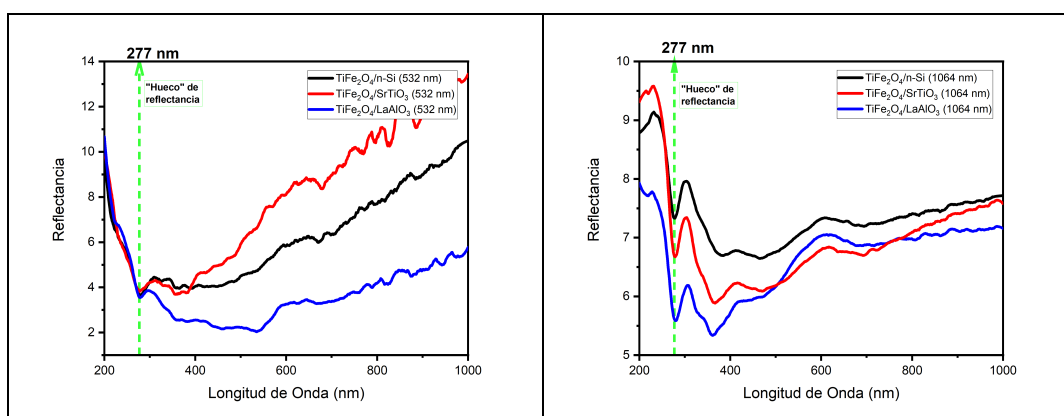


Figura 5.1: Espectros Uv-Vis de reflectancia del primer grupo de películas de $TiFe_2O_4$ sobre sustratos de $n - Si$ (línea negra), $SrTiO_3$ (línea roja) y $LaAlO_3$ (línea azul).

Espectroscopía Derivada

La espectroscopía derivada es un método alternativo que se utiliza para presentar los espectros Uv-Vis de forma más útil, esto debido a que soluciona en cierta medida los problemas del ruido de fondo capturado con el espectro y se logra resaltar pequeñas bandas de energía difíciles de analizar en los espectros de orden cero [63].

De los espectros de reflectancia presentados en la Figura 5.1 es de nuestro interés visualizar la caída de reflectancia en la longitud de onda de 277 nm. Se plantea realizar la segunda derivada, que de acuerdo a la Figura 3.5 del apartado de formalismo teórico, se espera obtener un pico invertido de mayor amplitud.

Los espectros Uv-Vis derivados y suavizados se presentan en la Figura 5.2. Se observa la presencia del pico de absorción ampliado por la segunda derivada del espectro de reflectancia, el cual es resaltado con una sombra verde denominado banda de absorción.

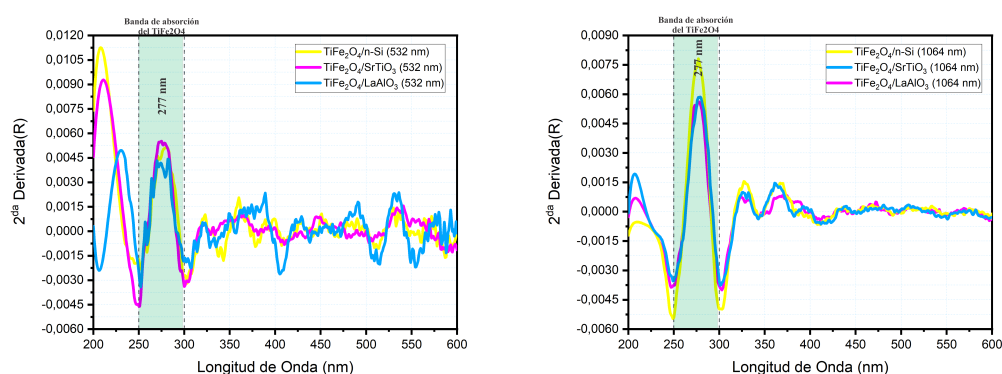


Figura 5.2: Segunda derivada del espectro de reflectancia de las películas de $TiFe_2O_4$.

En la Figura 5.2 se puede apreciar que el pico de inmersión “hueco” observado en los espectros originales (Figura 5.1) se ha convertido en un máximo en gráfica de la segunda

derivada (Figura 5.2), (como era de esperarse de acuerdo a la Figura 3.5) que está presente en el rango de longitud de onda de 250 nm a 300 nm.

Este pico representa un máximo de absorción del $TiFe_2O_4$, lo cual se puede entender como la capacidad de los átomos del $TiFe_2O_4$ de confinar la luz en la banda de 250 nm a 300 nm. Como consecuencia, la energía almacenada por los átomos de $TiFe_2O_4$ provoca una vibración u oscilaciones colectivas en el material, este fenómeno se conoce como resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés) [81, 82].

Estimación del Band gap

De acuerdo a lo descrito en el Capítulo 3.1 a partir de los espectros de reflectancia obtenidos se procede a calcular el band gap de las películas crecidas sobre los diferentes sustratos mediante el método de Kubelka-Munk considerando transiciones directas para el $TiFe_2O_4$ ($\gamma = 1/2$) en la relación de Davis-Mott (Ecuación 3.4). Este método emplea la extrapolación sobre el eje x del segmento lineal de gráfica de Tauc ($[F_{(R)} \cdot h\nu]^2$ vs $h\nu$). En la Figura 5.3 se exponen los resultados de las gráficas de Tauc obtenidas de los espectros de la Figura 5.1.

Se puede observar que en algunas de las curvas del gráfico de Tauc de la Figura 5.3 presentan una forma de hombros antes del segmento lineal seleccionado. Este fenómeno aparece normalmente cuando la película ha sufrido algún tipo de modificación en la superficie, defectos producidos por alguna impureza durante el depósito, o en general algún agente que interfiere en la medición óptica de la película [65]. Para estos casos se hace necesario una corrección del band gap, esta corrección se realiza introduciendo una línea base horizontal que sirve como abscisa y cuya intersección con la extrapolación del segmento lineal corresponderá a una mejor estimación del valor de band gap del material [65].

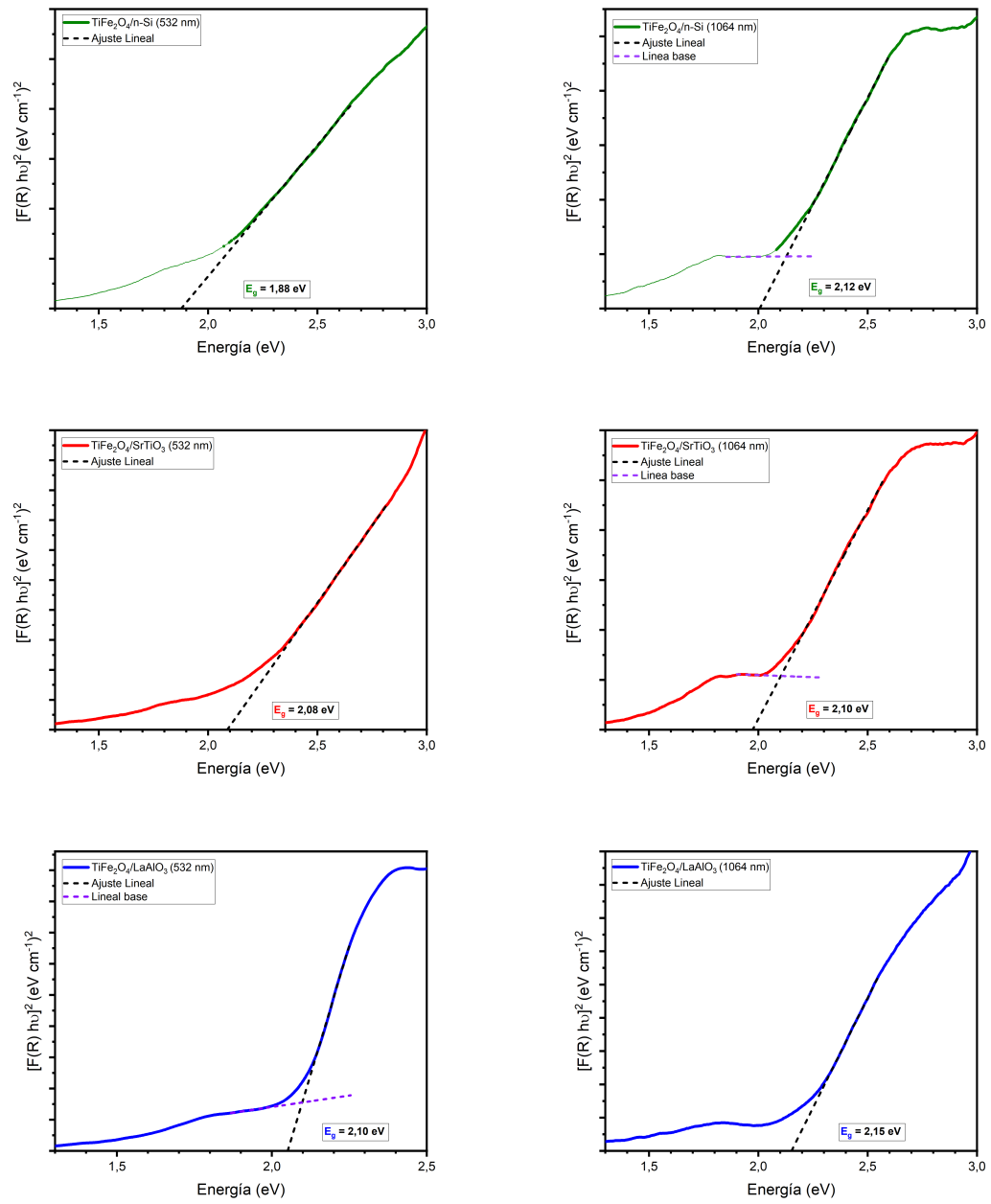


Figura 5.3: Gráficas de Tauc y cálculo del band gap de la primera serie de películas de $TiFe_2O_4$.

Los valores del band gap para los diferentes sustratos se presentan en la Tabla 5.1. Estos valores están muy de acuerdo con los presentados en trabajos previos por Mudarra et, al. (2019) y Duque et, al. (2017) de 2,1 eV [16, 82].

Tabla 5.1: Band gap's obtenidos de las películas de $TiFe_2O_4$ y su diferencia respecto al valor experimental 2,1 eV.

Sustrato	Band Gap obtenido (eV)	Diferencia 2,1 eV - Band Gap
n-Si (532 nm)	1,88	0,22
n-Si (1064 nm)	2,12	0,02
SrTiO ₃ (532 nm)	2,08	0,02
SrTiO ₃ (1064 nm)	2,10	0,00
LaAlO ₃ (532 nm)	2,10	0,00
LaAlO ₃ (1064 nm)	2,15	0,05

De acuerdo a la Tabla 5.1 se presenta una ligera variación del band gap en las películas crecidas sobre los sustratos respecto al valor de referencia de 2,1 eV [16]. Sin embargo, en el caso de la película crecida sobre n-Si depositadas con el láser de 532 nm se presentó la mayor variación, con un band gap de 1,88 eV. Este resultado infiere que las propiedades ópticas del material mejoraron en cuanto a su conductividad, lo cual puede atribuirse al sustrato de silicio empleado, puesto que se trata de un material semiconductor con un valor de band gap de 1.4 eV y además, al tener una estructura cristalina cúbica al igual que la película, puede presentarse un crecimiento heteroepitaxial de esta [24]. Por otra parte, las películas depositadas sobre los sustratos de $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$ para ambas longitudes de onda presentaron una mínima variación del band gap, lo cual puede atribuirse a la estructura de estos sustratos que son de tipo perovskita, y esto no permitió un cambio en las propiedades ópticas de las películas $TiFe_2O_4$.

Con el fin de comprobar el efecto de la estructura cristalina del sustrato sobre las propiedades ópticas de las películas de $TiFe_2O_4$ se crece una segunda serie de películas empleando sustratos de Boro, Silicio, vidrio Corning y Kapthon, con láseres de longitudes de onda de 532 nm y 1064 nm. Se tomaron espectros de reflectancia conservando las mismas condiciones de medición de la primera serie de películas y se realizó el mismo desarrollo para hallar el band gap empleando el gráfico de Tauc. Los resultados obtenidos de band gap se presentan en la Tabla 5.2 con su diferencia respecto al valor experimental (2,1 eV) [16].

En la Tabla 5.2 se resaltan tres muestras en las cuales el band gap fue mucho menor a valor experimental 2,1 eV. Estas muestras son: película sobre sustrato de Silicio a 532 nm y 1064 nm, y película sobre sustrato de vidrio Corning a 532 nm.

Tabla 5.2: Band gap's obtenidos de las películas de $TiFe_2O_4$ y su diferencia respecto al valor teórico (2,1 eV).

Sustrato	Band Gap obtenido (eV)	Diferencia $ 2,1 \text{ eV} - \text{Band Gap} $
Boro (532 nm)	2,04	0,06
Boro (1064 nm)	2,18	0,08
Si (532 nm)	1,58	0,52
Si (1064 nm)	1,81	0,29
Corning (532 nm)	1,82	0,28
Corning (1064 nm)	2,03	0,07
Kapthon (532 nm)	2,08	0,02
Kapthon (1064 nm)	2,09	0,01

Las muestras sobre sustrato de Silicio y vidrio Corning presentan un menor band gap en las películas crecidas con longitud de onda de 532 nm respecto al band gap calculado de las muestras que fueron depositadas con el láser de 1064 nm. Estos resultados corroboran para el caso del silicio su influencia como semiconductor y su estructura cúbica que permite el crecimiento heteroepitaxial de la película de $TiFe_2O_4$ [83] cuya estructura es cúbica a temperatura ambiente [48].

Así mismo, el sustrato de vidrio Corning está conformado por óxido de indio y estaño (ITO) que cuenta una estructura cúbica, la cual, al igual que el Silicio, permite un crecimiento cristalográfico de la película de forma ordenada.

En la Figura 5.4 se presenta un diagrama de dispersión que representan los resultados del band gap de cada una de las películas de la primera y segunda serie para cada sustrato y longitud de onda de crecimiento. Se traza una línea horizontal que representa el valor teórico del band gap para el $TiFe_2O_4$ con el fin de visualizar la diferencia obtenida en los valores experimentales.

En la Figura 5.4 se puede evidenciar la tendencia de un mayor valor de band gap en las películas crecidas con láser de 1064 nm respecto al láser de 532 nm en todos los sustratos, esto se le atribuye a la diferencia de energía proporcionada por el láser en el proceso de depósito, cuyos valores fueron 175 mJ para el láser de 1064 nm y 90 mJ para el láser de 532 nm. Una mayor energía del láser representa un mayor desprendimientos de las especies del blanco, lo cual conlleva a un mayor depósito de material en la película, es decir, un mayor espesor [84]. En este caso, un mayor espesor de la película dificulta una posible contribución óptica del sustrato en las medidas de reflectancia, ya que la luz debe atravesar un mayor camino óptico, y por ello, los valores de band gap de las películas de 1064 nm están más cerca al valor teórico del $TiFe_2O_4$ [84].

En la Figura 5.4 se observa que la diferencia del band gap por longitud de onda en el sustrato de n-Si y Silicio puro es la misma, pero el band gap del Silicio puro es más estrecho en comparación con el de n-Si. Esto se puede explicar considerando que el n-Si cuenta con impurezas de átomos de materiales metaloides en su estructura como el Antimonio, el Fósforo, entre otros, que aumentan el band gap del Silicio.

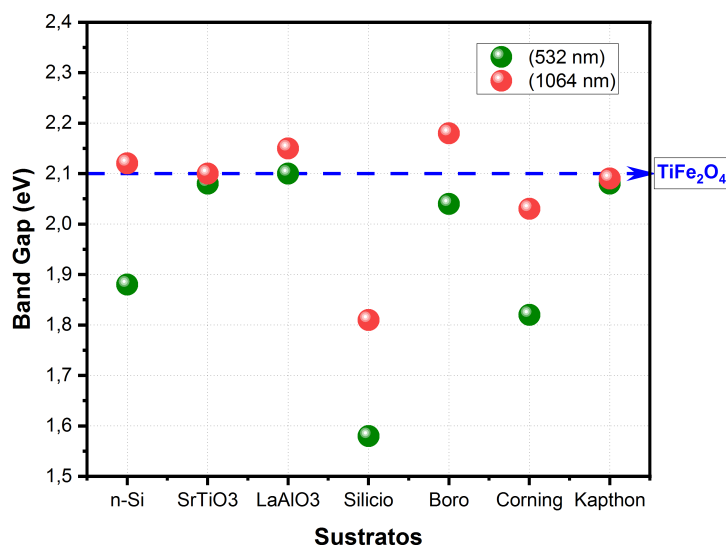


Figura 5.4: Recopilación de los band gaps obtenidos para todos los sustratos.

5.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido SEM

Para analizar las imágenes SEM se utilizó el Software ImageJ [85, 86]. Las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 muestran las imágenes SEM SE y BSE escaneadas a $20 \times 20 \mu\text{m}$ de las películas que fueron depositadas sobre n-Si, SrTiO_3 y LaAlO_3 respectivamente. El SEM SE de las películas que fueron depositadas con el láser 1064 nm (Figuras 5.5 b, 5.6 b y 5.7 b) presentan una topografía homogénea, pero las películas que fueron depositadas a 532 nm presentan tanto regiones homogéneas como regiones con defectos característicos de la técnica de depósito PLD, tales como macro-partículas impactadas y depositadas en la superficie, poros dispersados sobre la superficie de dimensiones de $\sim 200 \text{ nm}$, cavidades (huecos) y splashing generadas por el impacto de macro-partículas que no alcanzaron adherirse a la superficie de la película.

Con las imágenes SEM BSE de las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7, se observó que la películas depositadas con el láser de 1064 nm tienen una composición superficial suave y homogénea. En comparación, las películas que fueron depositadas con el láser de 532 nm, presentan una composición estructural con cavidades y huecos generados por macro-partículas y/o efectos causados por las contaminaciones por la manipulación.

Las imágenes SEM de las películas depositadas sobre n-Si se muestra en la Figura 5.5, (a) con el láser de 532 nm, (b) con el láser de 1064 nm. El SEM SE de la película que fue depositada a 532 nm presenta regiones topográfica homogéneas y regiones con defectos. Entre los defectos se encuentran: poros de dimensiones de $\sim 200 \text{ nm}$ con profundidades de $\sim 153,5 \text{ nm}$, macro-partículas adheridas a la superficie de dimensiones de $\sim 1600 \text{ nm}$, cavidades y splash formadas por diferentes macro-partículas con dimensiones de $\sim 1800 \text{ nm}$ (que no se adhirieron a la película por la alta energía adquirida del láser), y droplets que se encuentran distribuido parcialmente en la superficie con dimensiones de 90 nm . En contraste, la película que fue depositada con el láser de 1064 nm (Figura 5.5 b), presentó

una menor distribución de poros con dimensiones de $\sim 500 \text{ nm}$. Además, presenta una menor cantidad de droplets con dimensiones de $\sim 70 \text{ nm}$ distribuidos parcialmente en la superficie. También es importante mencionar que al momento de focalizar el haz de electrones (volumen de excitación primario) [6] a altas energías sobre las muestras, el Carbono de la contaminación superficial (CO_2) se condensa formando cavidades sobre la superficie en dimensiones cuadradas, como se observa en la imagen SEM SE de la Figura 5.5 b) [87].

Las imágenes SEM BSE de la Figura 5.5 a) y 5.5 b) de las películas depositadas sobre n-Si presentan una composición superficial homogénea, lo que indica que las películas tienen una baja rugosidad en la superficie.

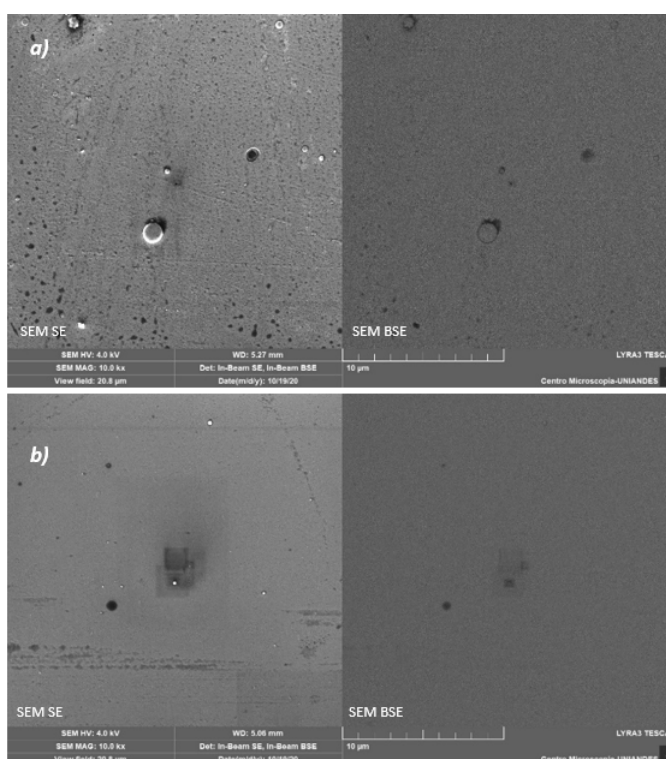


Figura 5.5: Imágenes SEM de las películas de TiFe_2O_4 depositadas en n-Si mediante PLD. a) con un láser de 532 nm. b) con un láser de 1064nm.

En la Figura 5.6 se presenta las imágenes SEM de las muestras depositadas sobre SrTiO_3 , (a) con el láser de 532 nm, (b) con el láser de 1064 nm. En el SEM SE de la Figura 5.6 a) se observa la distribución de poros irregulares de longitudes de $\sim 69,7 \text{ nm}$ con profundidad de $\sim 40 \text{ nm}$. Además, presenta droplets con dimensiones de $\sim 80 \text{ nm}$ y macro-partículas de $\sim 110 \text{ nm}$ en menor cantidad que las que presenta la Figura 5.5 a). Por otro lado, en la Figura 5.6 b) no hay indicio de poros, droplets y macro-partículas en la superficie, pero presenta un rayado de profundidad de $\sim 10 \text{ nm}$, que posiblemente fue ocasionado por la manipulación de la muestra. Con la imagen SEM BSE de la Figura 5.6 a) se observa la presencia de poros en la composición superficial y en la Figura 5.6 b) se evidencia que es suave y homogénea.

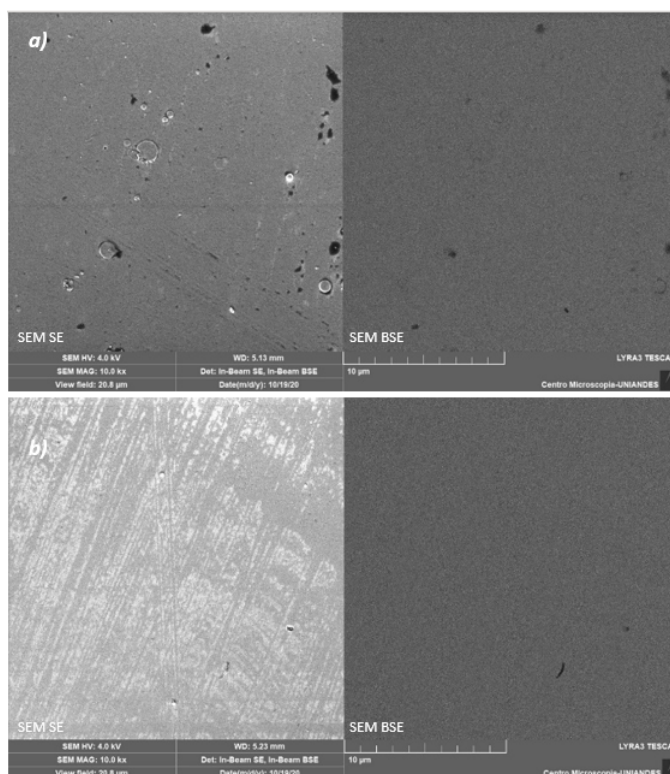


Figura 5.6: Imágenes SEM de las películas de TiFe_2O_4 depositadas en SrTiO_3 mediante PLD. a) con un láser de 532 nm. b) con un láser de 1064 nm.

En la Figura 5.7 a) se presenta la imagen SEM de la película que fue depositada sobre LaAlO_3 a 532 nm y la Figura 5.7 b) a 1064 nm. El SEM SE de la Figura 5.7 a) presenta una mayor distribución de poros en toda la superficie respecto a las Figuras 5.5 a) y 5.6 a). Las dimensiones de los poros presentes se encuentran entre 25 nm a $59,6 \text{ nm}$ con profundidades de hasta $\sim 60 \text{ nm}$. También, presenta droplets con tamaño de $\sim 80 \text{ nm}$. Por otro lado, el SEM SE de la Figura 5.7 b) presenta una topografía homogénea. Al analizar las imágenes SEM BSE, en la composición estructural de la película de la Figura 5.7 a) se observa la presencia de los poros más profundos, mientras que el SEM BSE de la Figura 5.7 b) presenta una composición homogénea.

De acuerdo con el análisis SEM de las películas permite afirmar que la homogeneidad topográfica y de la composición superficial de las estructuras de las películas dependen de la energía proporcionada por la longitud de onda del láser de la técnica de PLD y de los sustratos usados, también dicho por (Ruth Diamant, 1998) [77, 88].

Mediante el software imageJ se pudo realizar un acercamiento de las películas en un área de $20,6 \times 20,6 \mu\text{m}^2$ (Figura 5.8), para analizar la topografía de los dos conjuntos de películas. En la Figura 5.8 se observa la homogeneidad de la estructura granular depositadas en cada uno de los sustratos. Se puede apreciar la rugosidad, las macro-partículas presentes en las películas, el comportamiento del splash ocasionados por las macropartículas no adheridas y los poros presentes en las superficies. A partir de la topografía de las películas presentadas en la Figura 5.8 se calculó la rugosidad y el tamaño de los granos. En la Tabla 5.3 se presenta los valores del tamaño del grano y la rugosidad de los dos grupos de

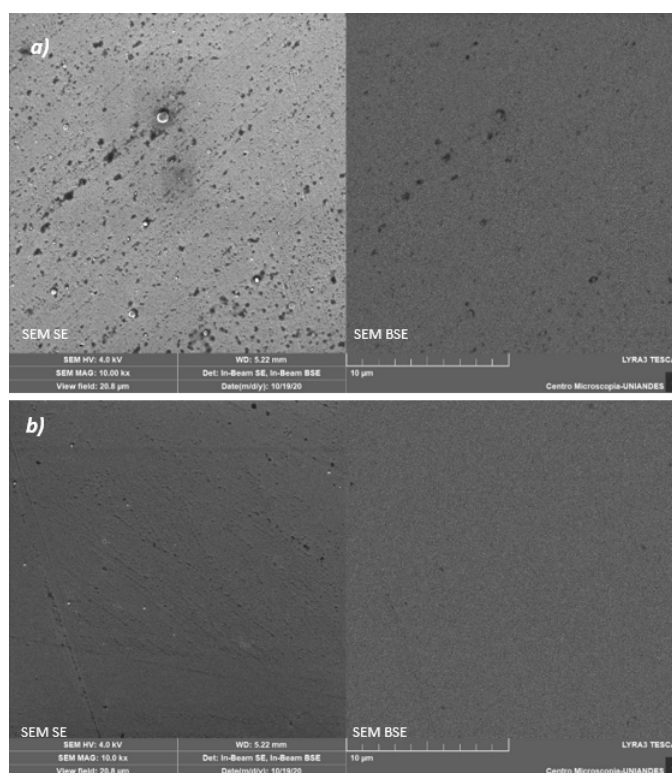


Figura 5.7: Imágenes SEM de las películas de TiFe_2O_4 depositadas en LaAlO_3 mediante PLD. a) con un láser de 532 nm. b) con un láser de 1064 nm.

muestras de la primera serie de películas. El tamaño del grano varió entre 80 nm y 51 nm, mientras que la rugosidad se estima de $\sim 3,2$ nm. Las películas que fueron depositadas con el láser de 1064 nm tienen una menor rugosidad en comparación con las películas que fueron depositadas a 532 nm (ver Tabla 5.3). Los pequeños valores de la rugosidad superficial de las películas podrían permitir realizar diferentes aplicaciones ópticas del material tales como sensores ópticos, celdas solares, entre otras [89]. La variación de la rugosidad y el tamaño de los granos dependen de la estructura cristalina de los sustratos, así como de la energía cinética de las especies desprendidas del blanco, como lo afirma (J. M. Albella et. Al., 2003) y (S. Bahamondes et. Al. , 2012) [84, 90].

Tabla 5.3: Tamaño del grano y rugosidad de las películas de TiFe_2O_4 depositadas mediante PLD en n-Si, SrTiO_3 y LaAlO_3 con láser de longitud de onda de 1064 nm y 532 nm.

Películas/sustratos	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad (nm)
$n - \text{Si}$ (532 nm)	65	4,7
SrTiO_3 (532 nm)	58	3,4
LaAlO_3 (532 nm)	82	3,1
$n - \text{Si}$ (1064 nm)	62	2,9
SrTiO_3 (1064 nm)	53	2,7
LaAlO_3 (1064 nm)	74	2,6

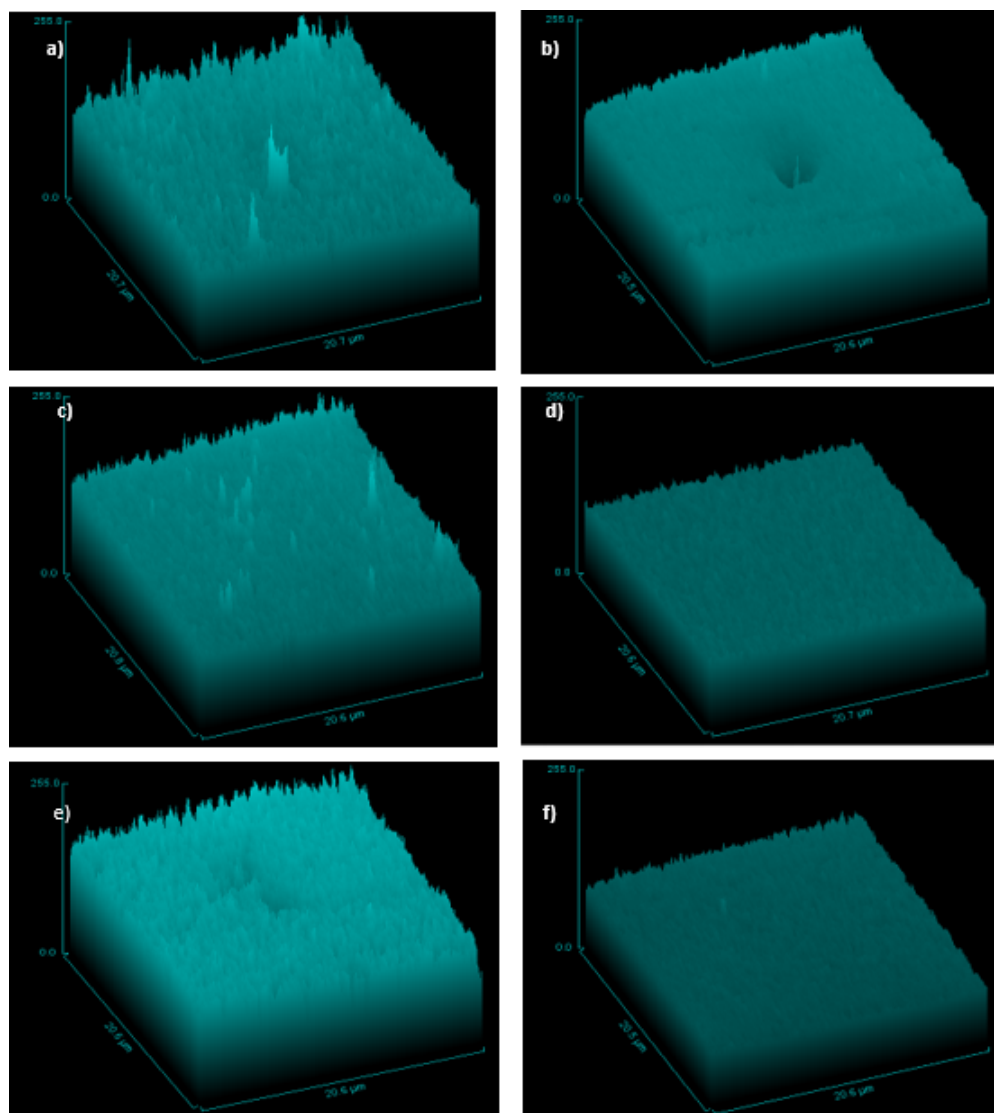


Figura 5.8: Topografía de las películas de TiFe_2O_4 depositadas mediante PLD. a) en n-Si (532 nm). b) en n-Si (1064nm). c) en SrTiO_3 (532 nm). d) en SrTiO_3 (1064 nm). e) en AlLaO_3 (532 nm). e) en AlLaO_3 (1064 nm).

Con la información reportada en la Tabla 5.3, se observó el efecto de los sustratos y longitud de onda del láser, como se puede observar en la Figura 5.9, en donde el tamaño del grano tiende a ser mayor en las películas que fueron depositadas con el láser de 532 nm en comparación con las películas que fueron depositadas con el láser de 1064 nm, esto se debe a que a una mayor energía del láser desprenden especies de mayor tamaño del blanco [77], además, las estructuras cristalográficas y los parámetros de red de los sustratos, podrían proporcionar un efecto en el tamaño de los cristales de la película para tener un ordenamiento cristalográfico de la misma, como es el caso la película crecida en el sustrato de n-Si en comparación con las películas que fueron depositadas en las estructuras tipo perovskita (SrTiO_3 Y LaAlO_3). Por otro lado, la rugosidad de la película

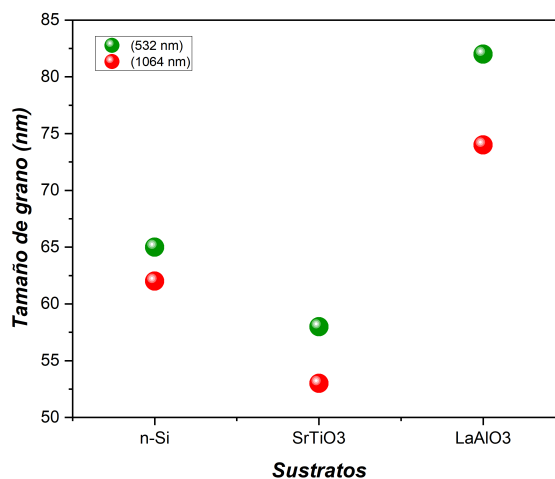


Figura 5.9: Efecto de los sustratos y de la longitud de onda del láser de depósito en el tamaño del grano de las películas.

esta dado principalmente por la estructura cristalina y la composición química del sustrato, como se puede observar en la Figura 5.10, en la que la mayor rugosidad de la película la presentó la película que fue depositadas en el sustrato de n-Si.

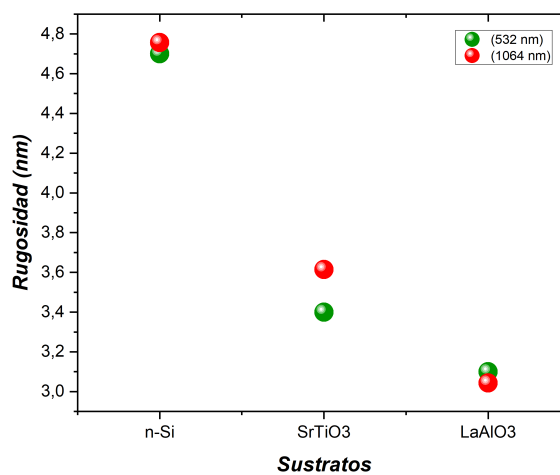


Figura 5.10: Efecto de los sustratos y de la longitud de onda del láser de depósito en la rugosidad superficial de las películas.

5.1.3. Rayos X de energía dispersiva (EDX)

El análisis de los EDX o EDS de las películas, se realizó mediante el programa AztecCrystal [91]. A partir de las imágenes SEM escaneadas a $500 \times 500 \text{ nm}$ se obtuvieron los espectros de rayos X de energía dispersiva (EDX) de las películas depositadas sobre n-Si, SrTiO_3 y LaAlO_3 con el láser de 1064 nm (Figura 5.11, 5.13, 5.15.) y con el láser de 532 nm (Figura 5.12, 5.14, 5.16.). Los EDX muestra los picos de difracción de la composición química de la película y del sustrato en sus respectivas energías de dispersión. La composición química en porcentajes de peso y porcentaje atómico de los elementos que presenta las películas se muestra en las Tablas 5.5, 5.6 y 5.7. Además, en la Tabla 5.4 se presentan los porcentajes atómicos y los porcentajes de peso de la composición química del blanco con estequiometría TiFe_2O_4 , cuyos valores son un referente para determinar la estequiometría de los dos grupos de películas depositadas sobre los diferentes sustratos.

Tabla 5.4: Porcentajes del peso atómico y del porcentaje atómico de la composición química del blanco de TiFe_2O_4

(Composición Química)	PORCENTAJE ATOMICO (at %)
Ti	6,81
Fe	11,66
O	81,53

Los EDX de las películas depositadas sobre n-Si con un láser de 1064 nm (Figuras 5.11) y 532 nm (Figura 5.12) presentan los espectros de los componentes químicos de la película (Ti, Fe, O), del sustrato (Si) y un porcentaje de contaminación de C. De acuerdo con los porcentajes atómicos reportados por el EDX de la película depositada con el láser de 1064 nm y 532 nm (Tabla 5.5), señala que la película presentó pérdida de oxígeno (O^{2-}) y enriquecimiento de Hierro (Fe^{2+}) y Titanio (Ti^{4+}), debido a que este material es susceptible a las altas temperaturas, también indicado por (salcedo et. Al, 2017) [2], donde la estequiometría que presenta la película es $\text{TiFe}_2\text{O}_4 - \text{TiFe}_2$ con una composición química de 3,35 at % de Ti^{4+} , 7,26 at % de Fe^{2+} y 13,54 at % de O^{2-} . El alto porcentaje de peso y porcentaje atómico de Carbono (9,47 wt % y 20,38 at %), es la contaminación de la zona de focalización del haz electrones de la Figura 5.5 b), región en la que se condensó el carbono por la alta energía de excitación primaria de electrones en la medida SEM. Por otro lado, la película que fue depositada con el láser de 532 nm, el EDX reporta que su composición química en porcentaje atómico es de Ti^{4+} con 7,28 at %, Fe^{2+} con 14,03 at % y O^{2-} con 24,58 at % (Tabla 5.5), en la que reporta también pérdida de oxígeno y enriquecimiento de hierro y titanio, presentando una estequiometría $\text{TiFe}_2\text{O}_4 - \text{TiFe}_2$.

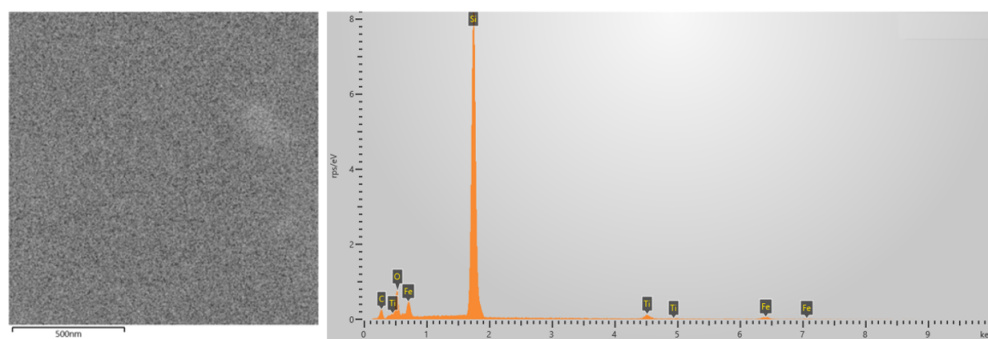


Figura 5.11: Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de n-Si mediante PLD con un láser de 1064 nm.

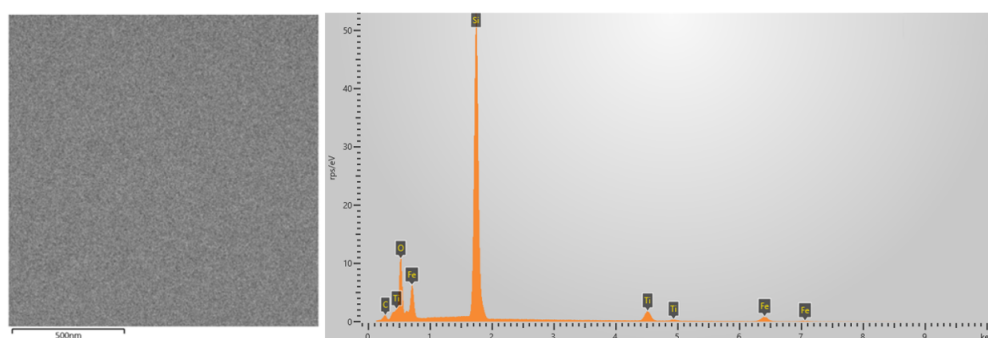


Figura 5.12: Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de n-Si mediante PLD con un láser de 532 nm.

Tabla 5.5: Porcentajes del peso atómico y del porcentaje atómico de los elementos que hacen presencia en la película de TiFe_2O_4 depositadas sobre n-Si por PLD con el láser de 1064 nm y 532 nm.

(Composición Química)	Porcentaje atómico (at %)	
	1064 nm	532 nm
ELEMENTO		
C	20,38	7,08
O	13,54	24,58
Si	55,46	47,03
Ti	3,35	7,28
Fe	7,26	14,03

En las Figuras 5.13 y 5.14 se presenta los espectros EDX de las películas que fueron depositadas sobre SrTiO_3 con láser de 1064 nm y 532 nm respectivamente. La información de los EDX reportada en las Tablas 5.6 muestra que la composición química de las películas presentan un enriquecimiento de Fe^{2+} y Ti^{4+} y deficiencia de O^{2-} , presentando una relación estequiométrica $\frac{\text{Fe}}{\text{Ti}}$ mayor a 2 [2]. Las películas presentan una estequiometría $\text{Ti}_2\text{Fe}_4\text{O}_2$.

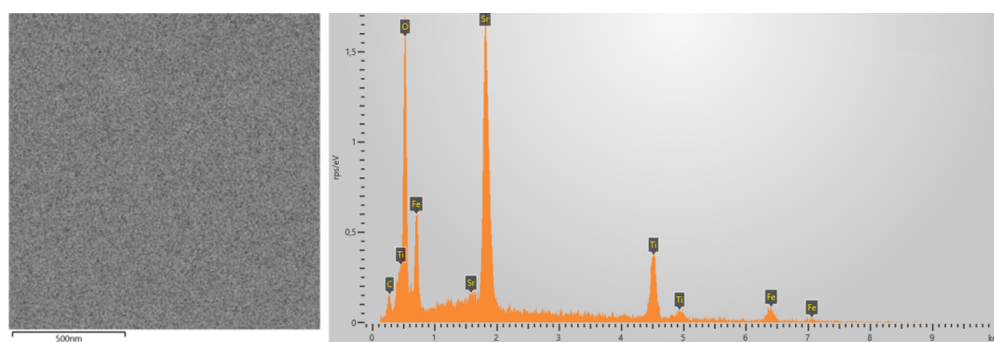


Figura 5.13: Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de SrTiO_3 mediante PLD con un láser de 1064 nm.

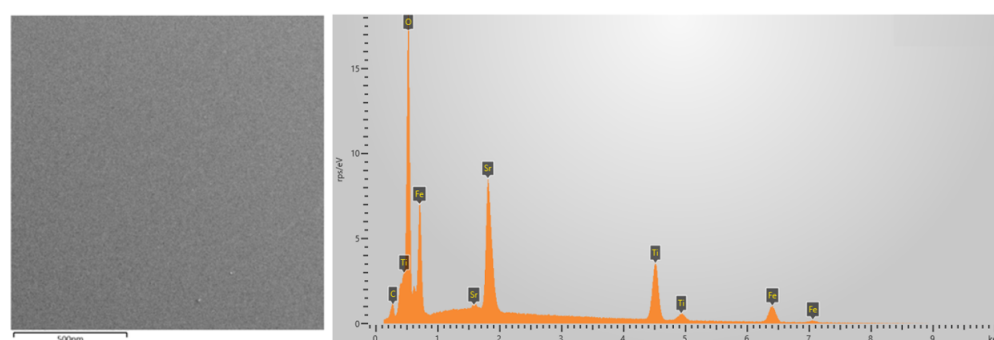


Figura 5.14: Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de TiFe_2O_4 depositada en sustrato de SrTiO_3 mediante PLD con un láser de 532 nm.

Tabla 5.6: Porcentajes del peso atómico y del porcentaje atómico de los elementos que hacen presencia en la película de TiFe_2O_4 depositadas sobre SrTiO_3 por PLD con el láser de 1064 nm y 532 nm.

(Composición Química)	Porcentaje atómico (at %)	
	1064 nm	532 nm
ELEMENTO		
C	7,97	4,89
O	45,04	49,26
Ti	16,43	16,43
Fe	18,84	23,03
Sr	11,72	6,39

A partir de los resultados EDX de las películas depositadas sobre LaAlO_3 con el láser de 1064 nm (Figura 5.15) y con el láser de 532 nm (Figura 5.16), se obtiene los porcentajes de peso y los porcentajes atómicos de la composición química de la película y del sustrato, como se presentan en la Tabla 5.7 respectivamente. Se encontraron bajos porcentajes de C y Si correspondiente a una posible contaminación superficial de la película. Los valores que se reportan indican que la estequiometría de la película presenta en su composición un enriquecimiento Ti^{4+} y Fe^{2+} y deficiencia de O^{2-} al igual que las películas que fueron depositadas en SrTiO_3 . Donde la película que fue depositada con el láser 1064 nm presentan una estequiometría $\text{Ti}_3\text{Fe}_4\text{O}_2$ y la que fue depositada con el láser 532 nm presenta

una estequiometría $Ti_2Fe_4O_2$

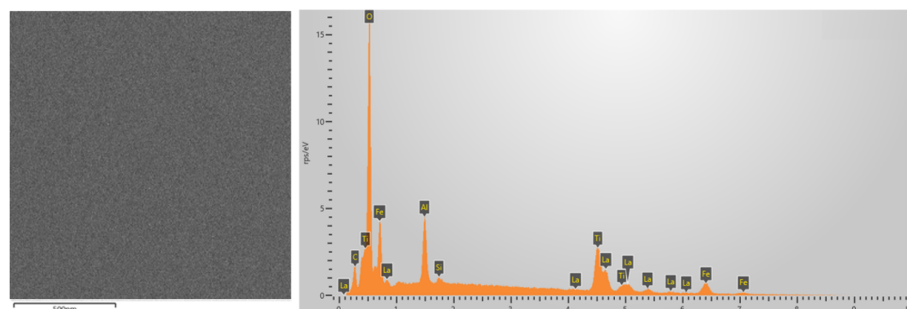


Figura 5.15: Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de $TiFe_2O_4$ depositada en sustrato de $LaAlO_3$ mediante PLD con un láser de 1064 nm.

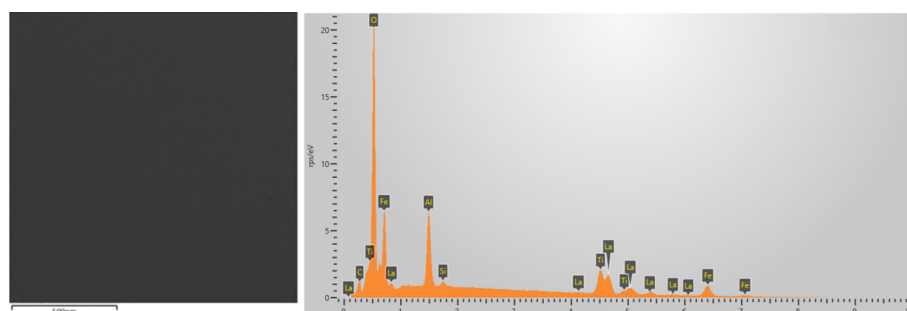


Figura 5.16: Imagen SEM a 500 nm y EDX de la película de $TiFe_2O_4$ depositada en sustrato de $LaAlO_3$ mediante PLD con un láser de 532 nm.

Tabla 5.7: Porcentajes del peso atómico y del porcentaje atómico de los elementos que hacen presencia en la película de $TiFe_2O_4$ depositadas sobre $LaAlO_3$ por PLD con el láser de 1064 nm y 532 nm.

(Composición Química)	Porcentaje atómico (at %)	
ELEMENTO	1064 nm	532 nm
C	7,70	4,82
O	49,00	50,72
Al	5,50	7,80
Si	0,45	0,48
Ti	15,80	10,18
Fe	15,98	20,65
La	5,57	5,34

Las migraciones y pérdidas de O^{2-} que presentaron las películas depositadas sobre los sustratos perovskita ($SrTiO_3$ y $LaAlO_3$) se le atribuye a la temperatura de depósito ($500^\circ C$), en donde las altas temperaturas en las estructuras perovskita y ferritas presentan

el fenómeno de la pérdida de oxígeno, según Qianqian Ji, et. Al. (2008) [33]. Además, durante el depósito la película sobre $SrTiO_3$ presenta una interacción del ión Ti^{4+} de la película con el ión Ti^{3+} del sustrato, presentando una rotura de los enlaces de oxígeno permitiendo su evaporación en el sistema, resultados similares fueron reportados en [92–95].

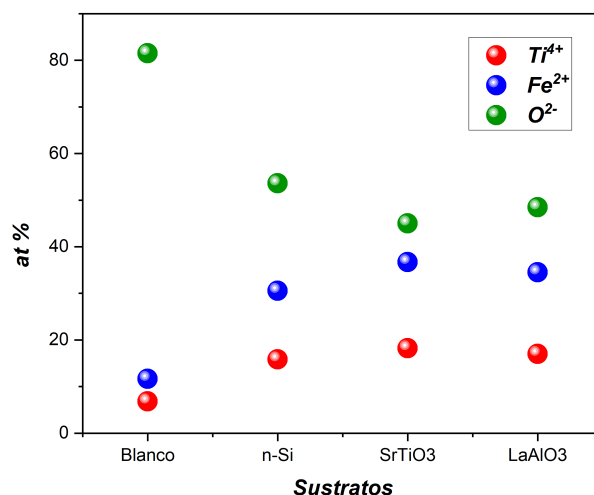


Figura 5.17: Comportamiento de la composición química de las películas depositadas con el láser 1064 nm

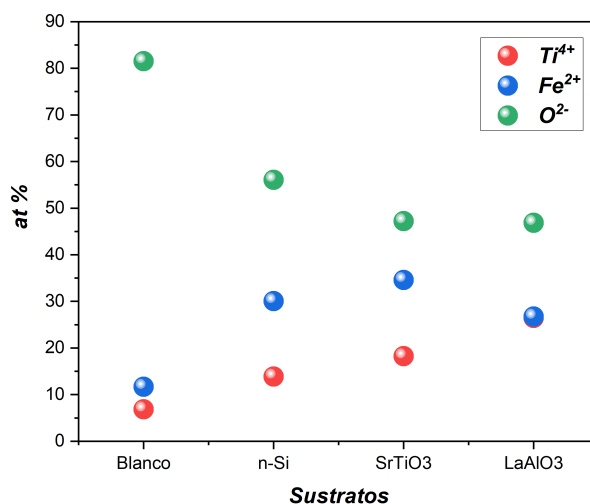


Figura 5.18: Comportamiento de la composición química de las películas depositadas con el láser 532 nm

Con el fin de analizar el porcentaje atómico de la composición química reportados por los EDX anteriores, se observa en las Figuras 5.17 y 5.18 que las películas tuvieron pérdidas

de oxígeno y enriquecimiento de hierro y titanio, tanto para el conjunto que fueron depositadas con el láser 1064 nm como las fueron depositadas con el de 532 nm, además con el comportamiento que presentan los porcentajes atómicos de la composición química de las películas que puede decir que el $TiFe_2O_4$ es susceptible a la temperatura [2], la energía cinética de las especies proporcionadas por el láser [84] como también por el tipo de composición química y estructura del sustrato .

Capítulo 6

Discusión

Con la variación del sustrato en la deposición de las películas de $TiFe_2O_4$ sobre Silicio y vidrio Corning se obtuvo una alteración significativa en sus propiedades ópticas, en especial las que fueron depositadas con el láser de 532 nm. De acuerdo a los resultados uv-vis se puede decir que la estructura cúbica del sustrato es el factor que ocasiona la disminución del band gap de la película por la formación de una estructura epitaxial. Por otra parte, la aparición de un “hueco” de reflectancia en las gráficas de la primera serie de películas se interpreta como una banda de absorbanza de la película, debido a que mediciones adicionales de transmitancia realizadas para estas películas mostraron una poca o nula transmitancia.

Respecto a los resultados de band gap de las películas sobre los sustratos de estructura tipo perovskita ($SrTiO_3$ y $LaAlO_3$), la poca variación respecto al valor de referencia (2,1 eV [16]) se puede explicar con base en los resultados de las imágenes SEM con las cuales se pudo evidenciar una pérdida de oxígeno en las películas de $TiFe_2O_4$ sintetizadas. Además, considerando los valores de band gap del $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$ (3,27 eV [96] y 3,53 eV [97] respectivamente) confirma de que estos sustratos no contribuyeron en las mediciones ópticas de las películas.

De los resultados SEM SE se observa que los defectos característicos de la técnica PLD en las películas delgadas, aumentan con la energía de la longitud de onda del láser de depósito, como es el caso de las películas que fueron depositadas con el láser de 532 nm que presentaron poros, droplets, cavidades y splashing de macro-partículas que no lograron adherirse a la superficie, pero las películas depositadas con el láser de 1064 nm presentaron una superficie suave y homogénea. Al realizar un escaneo de las películas con la técnica SEM BSE se pudo localizar los defectos de la composición superficial que podrían causar efectos en las propiedades de las películas, como los poros de mayor profundidad y las cavidades generadas por las macro-partículas o la presencia de alguna fractura.

Al Analizar los EDX, de acuerdo a la relación en porcentajes atómicos y porcentajes de peso, la composición química de las películas en los sustratos n-Si presenta deficiencia de oxígeno y enriquecimiento de hierro (Fe^{2+}) y titanio (Ti^{4+}) respecto a la estequiometría del blanco. Esto es un indicio de que crecimiento de las películas sobre el sustrato de n-Si presenta alguna de las fases del $TiFe_2O_4$. Además, la temperatura del sustrato es un factor

clave al momento del depósito para el ordenamiento de los cristales, el hecho de trabajar con la temperatura de 500°C aumenta la movilidad de portadores de carga [98]. En el caso de las películas que fueron depositadas sobre SrTiO_3 y LaAlO_3 se halló pérdida de oxígeno según los porcentajes atómicos reportados, (Qianqian Ji et. Al.2020) [33] indicó que las estructuras perovskita a altas temperaturas presentan migraciones de O^{2-} , esto podría derivar en las películas cambios en sus propiedades morfológicas, estructurales, magnéticas y eléctricas.

Capítulo 7

Conclusiones

7.1. Conclusiones Uv-Vis

- La espectroscopía Uv-Vis por reflectancia difusa permitió hallar el band gap establecido para el $TiFe_2O_4$ ($\sim 2,1$ eV), además de resaltar el efecto de la estructura de los sustratos de Silicio y vidrio Corning sobre la película sintetizadas con láser de 532 nm.
- La espectroscopía derivada permitió evidenciar el pico de absorción presente en la región ultravioleta a 277 nm en las películas de $TiFe_2O_4$, con el cual se plantea el posible hallazgo de la resonancia del plasmón de superficie localizado del $TiFe_2O_4$.

7.2. Conclusiones SEM-EDX

- Con las imágenes SEM SE se logró identificar la homogeneidad de las películas que fueron depositadas con el láser de 1064 nm, así como también los defectos característicos de la técnica PLD en las películas depositadas con el láser de 532 nm (porosidades, de droplets, macropartículas, cavidades y splashin ocasionadas por macropartículas).
 - Con las imágenes SEM BSE permitió observar que la composición superficial de las películas son homogéneas, en especial las que fueron depositadas con el láser de 1064 nm y sobre el sustrato de $SrTiO_3$.
 - Los resultados EDX arrojaron que en las películas que fueron depositadas en n-Si, $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$ presentaron migración o pérdidas de oxígeno (O^{2-}), en donde la estequiometría de las películas tuvo un breve cambio en comparación con la estequiometría del blanco, en las películas que fueron depositadas en n-Si presentaron una estequiometría $TiFe_2O_4 - TiFe_2$ y las películas que se depositaron en $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$ presentaron una estequiometría $TiFe_2O_2$.
-

Trabajo futuro

Ampliar las Técnicas de Caracterización

Debido a que el $TiFe_2O_4$ es un material reconocido por sus buenas propiedades eléctricas y magnéticas, se propone para futuros trabajos la caracterización de las películas delgadas mediante el estudio magnético VSM, un magnetómetro tipo SQUID o con un magnetómetro PPMS con el fin de conocer la curva de histéresis y los parámetros de magnetización de saturación M_s , fuerza coercitiva H_c y la anisotropía magneto-cristalina K , en especial para las películas de $TiFe_2O_4$ depositadas sobre sustrato de Silicio y vidrio Corning. Como caracterización complementaria al trabajo de Uv-vis presentado, se propone determinar el espesor de la película aplicando la técnica de perfilometría con el fin de ejecutar el estudio de Uv-Vis por absorbancia con el cual se puede conocer mas acerca de la banda de absorción identificada en las medidas de reflectancia.

Además, se propone realizar nuevos estudios para las propiedades ópticas mediante espectroscopía Raman y fotoluminiscencia para complementar los resultados obtenidos en este trabajo. Estudiar la morfología y las propiedades mecánicas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), desde un punto de vista nanométrico o incluso atómico, para comparar y analizar los resultados SEM de este trabajo.

Para la calidad cristalina y la morfología de las películas nanoestructuradas mediante difracción de rayos X (DRX), es importante estudiar primeramente la calidad cristalina, porque las demás propiedades dependen de esta.

Por último, para complementar los análisis EDX se les propone analizar la composición química de las películas con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), para determinar el estado químico de los elementos en la superficie de las muestras.

Variación de los parámetros de crecimiento

Se propone abarcar un estudio en el que se determinen los efectos que puede tener el cambio de la temperatura de depósito sobre el crecimiento de la película de $TiFe_2O_4$ especialmente en relación con los sustratos de Silicio y vidrio Corning empleando el láser de 532 nm debido a sus buenos resultados en la caracterización óptica analizada en este trabajo.

Aplicaciones

El $TiFe_2O_4$ al ser un material semiconductor que cuenta con buenas propiedades magnéticas y que por medio de la síntesis sobre ciertos sustratos mejora sus propiedades ópticas y conductoras, es ideal para el desarrollo de aplicaciones foto catalíticas, como la elaboración de celdas solares, sensores ópticos, electrodos transparentes, ventanas infrarrojas, entre otras.

Con este trabajo se pretendió haber contribuido en una pequeña parte al análisis y conocimiento acerca del $TiFe_2O_4$ además de promover futuros estudios sobre este material que ha mostrado virtudes en sus propiedades eléctricas y magnéticas. Por lo tanto, como el TFO es susceptible a altas temperaturas, presión, energía entre otras, permitiendo la formación de nuevas fases (sección 2.1), se sugiere formar sistemas compuesto de Ti^{4+} Fe^{2+} y O^{2-} para plantear las aplicaciones de acuerdo a la fase que presente la película al variar el sustrato, la presión, la energía de depósito, la temperatura y otros.

Bibliografía

- [1] D Chung, T Hogan, J Schindler, L Iordanidis, P Brazis, CR Kannewurf, B Chen, and C Uher. Y.; kanatzidis, mg. *Chem. Commun*, 1170, 2004.
- [2] Karen Lizeth Salcedo Rodríguez. *Multicapas de óxidos magnéticos con diversas aplicaciones a la espintrónica*. PhD thesis, Universidad Nacional de La Plata, 2017.
- [3] Emmanuel E Gdoutos. *Fracture mechanics: an introduction*, volume 263. Springer Nature, 2020.
- [4] Carbone Vincenzo. Indium tin oxide (ITO). [urlhttp://www.fis.unical.it/files/fl178/6726noteXRD.pdf](http://www.fis.unical.it/files/fl178/6726noteXRD.pdf), 2020.
- [5] Alonso Cerrón-Infantes and Miriam M Unterlass. Poliimidas de alto rendimiento con forma angular. *Revista de Química*, 30(1-2):3–6, 2016.
- [6] Joan Rosell. Sem-eds: El microscopio electrónico (i). [urlhttp://rosellminerals.blogspot.com/2014/05/sem-eds-el-microscopio-electronico-i.html](http://rosellminerals.blogspot.com/2014/05/sem-eds-el-microscopio-electronico-i.html), 2014.
- [7] UNAM. Fluorescencia de rayos x portátil xrf. [urlhttps://www.fisica.unam.mx/andreah/tecnicas_equipos/xrf.html](https://www.fisica.unam.mx/andreah/tecnicas_equipos/xrf.html), 2020.
- [8] Alejandro Gómez Huertas and John Edwin Granada Arroyave. Efectos de la presión en la síntesis de películas de óxido de grafeno usando pld, 2020.
- [9] Uniandes. Servicios de microscopía de barrido de electrones. [urlhttps://microcore.uniandes.edu.co/es/equipos-y-servicios](https://microcore.uniandes.edu.co/es/equipos-y-servicios), 2020.
- [10] Verónica Blanco. *Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas $MgFe_2O_4$ (M : elemento de transición)*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2011.
- [11] Einat Tirosh, Gabriel Shemer, and Gil Markovich. Optimizing cobalt ferrite nanocrystal synthesis using a magneto-optical probe. *Chemistry of materials*, 18(2):465–470, 2006.
- [12] U Lüders, M Bibes, K Bouzehouane, E Jacquet, JP Contour, and S Fusil. J.-f. bobo, j. fontcuberta, a. barthélémy and a. fert. *Appl. Phys. Lett*, 88:082505, 2006.
- [13] R Lebourgeois and C Coillot. Mn–zn ferrites for magnetic sensor in space applications. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07E510, 2008.

-
- [14] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
 - [15] Murali Mohan Thota, Lakshmana Rao Bathala, Kotaiah Theruru, Sharaz Shaik, Bharat Jupidi, Srinivas Rayapati, et al. "there's plenty of room at the bottom": The bio-medical waste management in dentistry. *journal of Dr. NTR University of health sciences*, 3(3):149, 2014.
 - [16] AM Mudarra Navarro, AV Gil Rebaza, KL Salcedo Rodriguez, JJ Melo Quintero, CE Rodriguez Torres, Mariana Weissmann, and Leonardo Antonio Errico. Structural, electronic, and magnetic properties and hyperfine interactions at the Fe sites of the spinel $TiFe_2O_4$. ab initio, xanes, and Mossbauer study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(35):21694–21703, 2019.
 - [17] R Manjula, VRK Murthy, and J Sobhanadri. Electrical conductivity and thermoelectric power measurements of some lithium–titanium ferrites. *Journal of applied physics*, 59(8):2929–2932, 1986.
 - [18] Kurt J. Lesker company. Titanium Ferrite ($TiFe_2O_4$) sputtering targets. [urlhttps://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_sputtertargets_1.cfm?pgidff1#](https://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_sputtertargets_1.cfm?pgidff1#), 2020.
 - [19] Syun-iti Akimoto, Takashi Katsura, and Minoru Yoshida. Magnetic properties of $TiFe_2O_4-Fe_3O_4$ system and their change with oxidation. *Journal of geomagnetism and geoelectricity*, 9(4):165–178, 1957.
 - [20] RW Readman. Magnetic properties of ulvöspinel. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 16(3):196–199, 1978.
 - [21] Jun Liu, Xi-Ming Chen, Yu Liu, and Hui-Ning Dong. First principle calculation on electronic and magnetic properties of new half-metal $TiFe_2O_4$. *Physica Scripta*, 2007(T129):144, 2007.
 - [22] A Schult. Effect of pressure on the curie temperature of titanomagnetites [(1- x)· Fe_3O_{4-x} · $TiFe_2O_4$]. *Earth and Planetary Science Letters*, 10(1):81–86, 1970.
 - [23] Maria Luisa A Ramalho, Vivian Stumpf Madeira, Islanny Larissa O Brasileiro, Pollyana CR Fernandes, Celmy BM Barbosa, Santiago Arias, and Jose Geraldo A Pacheco. Synthesis of mixed oxide Ti/Fe_2O_3 as solar light-induced photocatalyst for heterogeneous photo-fenton like process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404:112873.
 - [24] Monica Monsalve, María López, F. Vargas, Andres Gonzalez Hernandez, and Vicente Benavides. Influencia del sustrato, espesor de la capa y técnica de depósito en la textura cristalográfica de películas delgadas de tin. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29:115–127, 12 2009.
 - [25] Shuangshuang Lv, Xuegang Chen, Ying Ye, Suhang Yin, Jipeng Cheng, and Meisheng Xia. Rice hull/ $MnFe_2O_4$ composite: preparation, characterization and its rapid microwave-assisted cod removal for organic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3):634–639, 2009.
-

-
- [26] Stiven Villada Gil, Óscar Jaime Restrepo Baena, Andrés Mauricio MuñozGarcía, Juan Fernando Montoya Carvajal, and Edgar Andrés Chavarriaga Miranda. Síntesis y caracterización de la espinela $FeCr_2O_4$. 2015.
- [27] Juan Fernando Montoya Carvajal, Edgar Andrés Chavarriaga Miranda, Stiven Villada Gil, Andrés Mauricio MuñozGarcía, and Óscar Jaime Restrepo Baena. Synthesis and characterization of the $FeCr_2O_4$ spinel. *Producción+ Limpia*, 10(1):64–72, 2015.
- [28] Leidy Johana Jaramillo Nieves, Oscar Jaime Restrepo Baena, Jorge Iván Tobón, et al. Synthesis of ceramic pigments ACr_2O_4 using the non-conventional method of co-precipitation assisted by ultrasound and high energy milling. *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, 4(04):54, 2014.
- [29] Priya Gopal and Nicola A Spaldin. Magnetic interactions in transition-metal-doped zno: An ab initio study. *Physical Review B*, 74(9):094418, 2006.
- [30] Pushan Ayyub, VR Palkar, Soma Chattopadhyay, and Manu Multani. Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties. *Physical Review B*, 51(9):6135, 1995.
- [31] Diego Rubi. *Nuevos óxidos metálicos ferromagnéticos*. Universitat Autònoma de Barcelona,, 2007.
- [32] Milton Ohring. *Materials science of thin films*. Elsevier, 2001.
- [33] Qianqian Ji, Lei Bi, Jintao Zhang, Haijie Cao, and Xiu Song Zhao. The role of oxygen vacancies of ABO_3 perovskite oxides in the oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 13(5):1408–1428, 2020.
- [34] Gerald F Dionne. A review of ferrites for microwave applications. *Proceedings of the IEEE*, 63(5):777–789, 1975.
- [35] Eric Charles Snelling and AD Giles. *Ferrites for inductors and transformers*, volume 136. Research Studies Press New York, 1983.
- [36] Uzma Ghazanfar, SA Siddiqi, and G Abbas. Structural analysis of the Mn-Zn ferrites using xrd technique. *Materials Science and Engineering: B*, 118(1-3):84–86, 2005.
- [37] Lane W Martin, Ying-Hao Chu, Mikel B Holcomb, Mark Huijben, Pu Yu, Shu-Jen Han, Donkoun Lee, Shan X Wang, and R Ramesh. Nanoscale control of exchange bias with $BiFeO_3$ thin films. *Nano letters*, 8(7):2050–2055, 2008.
- [38] Mingzhen Liu, Michael B Johnston, and Henry J Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467):395–398, 2013.
- [39] Hidenori Takagi and Harold Y Hwang. An emergent change of phase for electronics. *Science*, 327(5973):1601–1602, 2010.
-

-
- [40] Hyesung Park, Patrick R Brown, Vladimir Bulovic, and Jing Kong. Graphene as transparent conducting electrodes in organic photovoltaics: studies in graphene morphology, hole transporting layers, and counter electrodes. *Nano letters*, 12(1):133–140, 2012.
 - [41] Linfeng Hu, Limin Wu, Meiyong Liao, and Xiaosheng Fang. High-performance $NiCo_2O_4$ nanofilm photodetectors fabricated by an interfacial self-assembly strategy. *Advanced Materials*, 23(17):1988–1992, 2011.
 - [42] Rainer Schmidt and Andrew W Brinkman. Studies of the temperature and frequency dependent impedance of an electroceramic functional oxide ntc thermistor. *Advanced functional materials*, 17(16):3170–3174, 2007.
 - [43] Ricardo Aragón, Harold R Harrison, Robert H McCallister, and Charles J Sandberg. Skull melter single crystal growth of magnetite (Fe_3O_4)-ulvospinel (Fe_2TiO_4) solid solution members. *Journal of Crystal Growth*, 61(2):221–228, 1983.
 - [44] Wenceslao González-Viñas and Héctor L Mancini. *Ciencia de los materiales*. Ariel Barcelona, 2003.
 - [45] Carlos Luna, Ma del Puerto Morales, Carlos J Serna, and Manuel Vázquez. Multi-domain to single-domain transition for uniform Co_8Ni_{20} nanoparticles. *Nanotechnology*, 14(2):268, 2003.
 - [46] J Smit and HPJ Wijn. Ferrites, philips technical library. *Eindhoven, The Netherlands*, 278, 1959.
 - [47] DC Johnston. Superconducting and normal state properties of $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ spinel compounds. i. preparation, crystallography, superconducting properties, electrical resistivity, dielectric behavior, and magnetic susceptibility. *Journal of Low Temperature Physics*, 25(1-2):145–175, 1976.
 - [48] Takamitsu Yamanaka, Tetsuro Mine, Sachiko Asogawa, and Yuki Nakamoto. Jahn-teller transition of Fe_2TiO_4 observed by maximum entropy method at high pressure and low temperature. *Physical Review B*, 80(13):134120, 2009.
 - [49] R Vanleerberghe and RE Vandenberghe. Determination of the quadrupole splitting distributions of the A-and B-site ferrous ions in Fe_2TiO_4 . *Hyperfine Interactions*, 23(1):75–87, 1985.
 - [50] Kazuo Ôno, Louis Chandler, and Atsuko Ito. Mössbauer study of the ulvöspinel, Fe_2TiO_4 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 25(1):174–176, 1968.
 - [51] Hans-Ulrich Krebs, Martin Weisheit, Joerg Faupel, Erik Súske, Thorsten Scharf, Christian Fuhse, Michael Störmer, Kai Sturm, M. Seibt, Harald Kijewski, Dorit Nelke, Elena Panchenko, and Michael Buback. *Pulsed Laser Deposition (PLD) – A Versatile Thin Film Technique*, volume 43, pages 101–107. 07 2003.
 - [52] Enrique Adrián Tovar. Preparacion y caracterizacion de peliculas delgadas de zno para su uso en estructuras vidrio/ito/zno/cds. Master’s thesis, 08 2013.
-

-
- [53] Laura Lorena Soto Beltrán. Influencia de pretratamientos superficiales sobre vidrio y silicio en la preparación de WO_x mediante hfcvd (hot filament chemical vapor deposition), 2010.
- [54] Muhammad Rizwan, Adnan Ali, Zahid Usman, NR Khalid, HB Jin, and CB Cao. Structural, electronic and optical properties of copper-doped SrTiO_3 perovskite: a DFT study. *Physica B: Condensed Matter*, 552:52–57, 2019.
- [55] Wen-Huang Yang, De-Sen Hou, Cong-Zhou Li, Hui Fan, and Hui Yun Zhang. LaAlO_3 single crystal substrate for epitaxial superconducting thin films. *Solid state communications*, 75(5):421–424, 1990.
- [56] Charles Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, 2012.
- [57] Marilu Stea. Nanotubos de carbono: estructura, propiedades, aplicaciones, toxicidad.
- [58] Enrique González Vergara, Aarón Pérez Benítez, and Guadalupe Hernández Acevedo. Modelos de bajo costo para la representación de estructuras de silicatos. *Educación Química*, 3(2):114–118.
- [59] Cristian Adolfo Solano Mazo. Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de TiO_x con impurezas de Zn y V. Master's thesis, Universidad del Norte, 2016.
- [60] Alejandro Escobedo Morales, Enrique Sánchez Mora, and Umapada Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *67.Bf*, 53, 01 2007.
- [61] EA Davis and NFf Mott. Conduction in non-crystalline systems V. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 22(179):0903–0922, 1970.
- [62] Natividad Gómez Cerezo. Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. Master's thesis, Universidad Autonoma de Madrid, 2013.
- [63] Rosario Gonzales Mota. *Fotodegradación de productos plásticos elaborados con polietileno lineal de baja densidad*. PhD thesis, CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA A. C., 2008.
- [64] Jerry Workman Jr and Art Springsteen. *Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners*. Academic Press, 1998.
- [65] Patrycja Makula, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9:6814–6817, 12 2018.
- [66] Tanvir H Demetriades-Shah, Michael D Steven, and Jeremy A Clark. High resolution derivative spectra in remote sensing. *Remote Sensing of Environment*, 33(1):55–64, 1990.
-

-
- [67] A. Báscones, M. Suárez, M. Ferrer-Juliá, E. García-Meléndez, E. Colmenero Hidalgo, and A. Quirós. Caracterización de minerales de arcilla y óxidos de hierro mediante espectroscopía de reflectancia difusa (vnir–swir). *Revista de Teledetección*, pages 49–57, 05 2020.
- [68] José Torrent and Vidal Barrón. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of surface and Colloid Science*, 1:1438–1446, 2002.
- [69] Lalit H Mahajan and ST Mhaske. Composite microspheres of poly (o-anisidine)/ TiO_2 . *Materials Letters*, 68:183–186, 2012.
- [70] K Ubongchonlakate, L Sikong, and F Saito. Photocatalytic disinfection of p. aeruginosa bacterial Ag-doped TiO_2 film. *Procedia Engineering*, 32:656–662, 2012.
- [71] Chengbao Liu, Zhigang Chen, Zhi Miao, Feng Chen, Cheng Gu, Minqi Huang, and Xiaobing Zhao. Properties and preparation of porous carbon material supported with modified TiO_2 . *Procedia Engineering*, 27:557–563, 2012.
- [72] Magdalena Palacio, Paula I Villabrille, Gustavo P Romanelli, Patricia G Vázquez, and Carmen V Cáceres. Preparation, characterization and use of $V_2O_5 - TiO_2$ mixed xerogels as catalysts for sustainable oxidation with hydrogen peroxide of 2, 3, 6-trimethylphenol. *Applied Catalysis A: General*, 417:273–280, 2012.
- [73] Shifu Chen, Wei Zhao, Wei Liu, and Sujuan Zhang. Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst $p - ZnO/n - TiO_2$. *Applied Surface Science*, 255(5):2478–2484, 2008.
- [74] SC Lee, Huogen Yu, Jiaguo Yu, and CH Ao. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of preferentially oriented TiO_2 films. *Journal of crystal growth*, 295(1):60–68, 2006.
- [75] Jiabin Zhou, Ya Cheng, and Jiaguo Yu. Preparation and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst $Ag/AgCl/TiO_2$ nanocomposite thin films. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 223(2-3):82–87, 2011.
- [76] Remigijus Juškėnas, Darius Avižinis, Putinas Kalinauskas, Algirdas Selskis, Raimondas Giraitis, Vidas Pakštas, Violeta Karpavičienė, Stasė Kanapeckaitė, Zenius Mockus, and Rokas Kondrotas. XRD, SEM and photoelectrochemical characterization of znse electrodeposited on Cu and Cu-Sn substrates. *Electrochimica Acta*, 70:118–123, 2012.
- [77] Robert Eason. *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons, 2007.
- [78] Won-Chun Oh, Feng-Jun Zhang, and Ming-Liang Chen. Synthesis and characterization of $V - C_60/TiO_2$ photocatalysts designed for degradation of methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(2):299–304, 2010.
- [79] DD Perovic, MR Castell, A Howie, C Lavoie, T Tiedje, and JSW Cole. Field-emission [sem] imaging of compositional and doping layer semiconductor superlattices. *Ultramicroscopy*, 58(1):104–113, 1995.
-

-
- [80] Abraham Savitzky and Marcel JE Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical chemistry*, 36(8):1627–1639, 1964.
- [81] Vivekkumar K Redasani, Priyanka R Patel, Divya Y Marathe, Suraj R Chaudhari, Atul A Shirkhedkar, and Sanjay J Surana. A review on derivative uv-spectrophotometry analysis of drugs in pharmaceutical formulations and biological samples review. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 63(3):4126–4134, 2018.
- [82] Johan Duque, Brayan Madrigal, Henry Riascos, and Yenny Ávila Torres. Colloidal metal oxide nanoparticles prepared by laser ablation technique and their antibacterial test. *Colloids and Interfaces*, 3:25, 02 2019.
- [83] Scott A Chambers. Epitaxial growth and properties of thin film oxides. *Surface science reports*, 39(5-6):105–180, 2000.
- [84] José María Albella Martín. *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, volume 11. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.
- [85] D Sánchez. Análisis del software ImageJ para el análisis científico de imágenes. *Proyecto fin de grado. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid. España*, 2014.
- [86] D Kunik. Introducción al programa imagej, contacto;dkunik@df.uba.ar;,[en línea] 2006.[fecha de consulta mayo del 2012].
- [87] V Sorrivias de Lozano, María Julia Yáñez, and A Morales. Principios y práctica de la microscopía electrónica. *Bahía Blanca*, 2014.
- [88] Ruth Diamant. Depósito de capas delgadas por ablación con láser pulsado. *M. Sc. Disertación, Div. Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, Izapatalapa*, 1998.
- [89] N Atenco-Analco, F Pérez-Rodríguez, and J Madrigal-Melchor. Dispersión de luz por la superficie rugosa de una película excitónica delgada sobre un sustrato metálico. *Revista mexicana de física*, 48(3):197–204, 2002.
- [90] Sebastián Bahamondes, Sebastián Donoso, Ricardo Henríquez, German Kremer, Raúl Muñoz, and Marcos Flores. Estudio topográfico de películas delgadas de oro sobre mica mediante evaporación por método físico. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2):79–86, 2012.
- [91] OXFORD INSTRUMENT. AZtecCrystal. url<https://nano.oxinst.com/azteccrystal>, 2021.
- [92] Lucia Iglesias, Andres Gomez, Martí Gich, and Francisco Rivadulla. Tuning oxygen vacancy diffusion through strain in $SrTiO_3$ thin films. *ACS applied materials & interfaces*, 10(41):35367–35373, 2018.
- [93] RA De Souza. Oxygen diffusion in $SrTiO_3$ and related perovskite oxides. *Advanced Functional Materials*, 25(40):6326–6342, 2015.
-

- [94] ME Zvanut, S Jeddy, E Towett, GM Janowski, C Brooks, and D Schlom. An annealing study of an oxygen vacancy related defect in $SrTiO_3$ substrates. *Journal of Applied Physics*, 104(6):064122, 2008.
 - [95] Sungyun Hong and Kookrin Char. Study of oxygen diffusion process in $BaSnO_3$ and $SrTiO_3$ films. *APS*, 2018:C17–005, 2018.
 - [96] Chengduo Wang, Hai Qiu, Tadanobu Inoue, and Qiwen Yao. Band gap engineering of $SrTiO_3$ for water splitting under visible light irradiation. *International journal of hydrogen energy*, 39(24):12507–12514, 2014.
 - [97] CL Yuan, B Xu, and Wen Lei. Strain-induced direct band gap $LaAlO_3$ nanocrystals. *Materials Letters*, 68:392–394, 2012.
 - [98] A Bhaumik, A Haque, MFN Taufique, P Karnati, R Patel, M Nath, and Kartik Ghosh. Reduced graphene oxide thin films with very large charge carrier mobility using pulsed laser deposition. *J. Mater. Sci. Eng*, 6(4):1–11, 2017.
-